LASERABSORPTIONS- UND FLUORESZENZ-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN SYSTEMEN MIT INTRAMOLEKULARER HETEROEXCIMERENBILDUNG

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Manfred Schulz
aus Dramburg

Göttingen 1974

LASERABSORPTIONS- UND FLUORESZENZ-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN SYSTEMEN MIT INTRAMOLEKULARER HETEROEXCIMERENBILDUNG

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Manfred Schulz
aus Dramburg

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. A. Weller

Korreferent: Prof. Dr. H. Gg. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 3. 7. 1974

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1967 bis Dezember 1973 am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Abteilung Spektroskopie (vormals: Max-Planck-Institut für Spektroskopie), in Göttingen ausgeführt.

Dem Leiter der Abteilung Spektroskopie, Herrn Prof. Dr. A. Weller, danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit und für zahlreiche anregende Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Staerk für stete Hilfsbereitschaft, für wertvolle Ratschläge sowie vor allem für viele klärende Diskussionen.

Herrn Dr. W. Kühnle und seinen Mitarbeitern möchte ich für die Herstellung der untersuchten Verbindungen und die Reinigung der verwendeten Lösungsmittel danken. In gleicher Weise danke ich Herrn B. Frederichs für die oft schwierige Herstellung der Meßproben und seine Unterstützung bei einem Teil der temperaturabhängigen Messungen.

Ferner danke ich den Angehörigen der Werkstätten der Abteilung Spektroskopie für die sachkundige Hilfe bei dem Aufbau der Meßapparaturen, insbesondere bei dem des Rubinlasersystems, sowie dem Zeichenbüro des Instituts für die Anfertigung eines großen Teils der Zeichnungen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534922_0004

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Übersicht 1

2. Einführung 3

2.1. Excimere und Heteroeximere 3
2.2. Ergebnisse in Systemen mit i n t e r - molekularer Heteroexcimerenbildung 6
2.3. Desaktivierungsschema für die gekettete Verbindung in niedrigpolaren Lösungsmitteln 8
2.4. Desaktivierungsschema für die gekettete Verbindung in Lösungsmitteln hoher bis mittlerer Polarität 11

3. Apparate 14

3.1. Absorptionsspektralphotometer 14
3.2. Fluoreszenzspektralphotometer 14
3.3. Laser-Blitzspektrometer 15
3.3.1. Rubinlaserapparatur 17
3.3.2. Stickstofflaserapparatur 26
3.4. Einzelphotonen-Zählapparatur 29

4. Experimente 32

4.1. Substanzen und Lösungsmittel - Probenherstellung 32
4.1.1. Substanzen 33
4.1.2. Lösungsmittel 34
4.1.3. Probenherstellung 35
4.1.4. Hergestellte und gemessene Proben 36
4.2. Absorptionsspektren 37
4.3. Fluoreszenzmessungen 39
4.3.1. Fluoreszenzspektren 39

Seite

4.3.2. Fluoreszenzquantenausbeuten 41
4.3.3. Temperaturabhängige Messungen 52
4.4. Fluoreszenzabklingzeiten 58
4.4.1. Einleitung 58
4.4.2. Bestimmung langer Abklingzeiten 59
4.4.3. Bestimmung kurzer Abklingzeiten 62
4.4.4. Temperaturabhängige Messungen 69
4.5. Vergleich eigener Ergebnisse mit denen von N. Mataga und Mitarbeitern 72
4.6. Laserabsorptionsexperimente 75
4.6.1. Einleitung 75
4.6.2. Analyse der Absorptionssignale 76
4.6.3. Absorptionssignale 83
4.6.4. Absorptionsspektren der Zwischenprodukte 90
4.6.5. Temperaturabhängige Messungen 97
4.7. Referenzmolekül zu A——D 103

5. Diskussion der Meßergebnisse 106

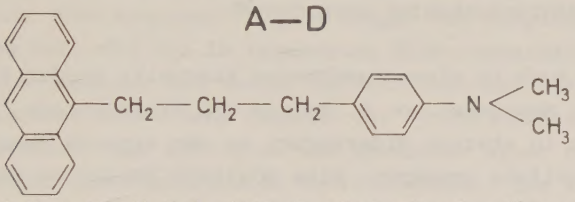
5.1. Diskussion der Meßergebnisse von A——D in niedrigpolaren Lösungsmitteln 106
5.2. Diskussion der Meßergebnisse von A——D in hochpolaren Lösungsmitteln 113
5.3. Diskussion der Meßergebnisse von A——D in Lösungsmitteln mittlerer Polarität 119

6. Zusammenfassung 128

7. Literaturverzeichnis 130

1. Übersicht

In der vorliegenden Arbeit wird über fluoreszenz- und absorptionsspektroskopische Untersuchungen an dem Anthracenderivat 1-(9-Anthryl)-3-(p-N,N-dimethylaminophenyl)-propan (im folgenden mit A——D abgekürzt) in Lösung berichtet.



1-(9-Anthryl)-3-(p-N,N-dimethylaminophenyl)-propan

Da in diesem Molekül Elektronenakzeptor und -donator gemeinsam vorliegen, erwartet man, daß es zur intramolekularen Heteroexcimerenbildung imstande ist. In Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität werden jene Mechanismen studiert, die ein primär angeregtes Molekül desaktivieren und die zu kurzlebigen und langlebigen Intermediärprodukten führen.

Dazu wird im 2. Teil dieser Arbeit einführend über bereits bekannte Systeme mit i n t r a molekularer Heteroexcimerenbildung berichtet, ferner Ergebnisse in vergleichbaren Systemen mit i n t e r molekularer Elektronenübertragung zusammengestellt und schließlich in Anlehnung an diese Resultate zwei Desaktivierungsschemata für das Molekül A——D, eins für Lösungsmittel niedriger Polarität, eins für hochpolare Lösungsmittel, vorgeschlagen und durchgerechnet.

Im 3. Teil wird über apparative und experimentelle Methoden die Rede sein, mit Schwerpunkt auf der Beschreibung zweier Lasersysteme zur Messung von Absorptionsänderungen im Nanosekundenbereich.

Anschließend wird im 4. Teil über Messungen, Auswerteverfahren und Meßergebnisse berichtet. Besonders hervorgehoben werden dabei die Relativbestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute, die Methoden zur Ermittlung kurzer Fluoreszenzabklingzeiten und die Analyse der Absorptionssignale, die im Laserexperiment gewonnen wurden. In diesem Zusammenhang wird auch über die Resultate der temperaturabhängigen Messungen von Fluoreszenzabklingzeiten, Fluoreszenz- und Triplettquantenausbeuten gesprochen.

Hier wird auch in einem besonderen Abschnitt zu den Ergebnissen der Messungen von N. Mataga und Mitarbeitern [14] an A——D, die in starkem Widerspruch zu den eigenen Resultaten stehen, Stellung genommen. Eine mögliche Erklärung für die auftretende Diskrepanz wird gegeben.

In diesem Teil wird außerdem anhand der Meßresultate die Frage erörtert, welches Bezugsmolekül in die folgende Diskussion der Meßergebnisse von A——D einzubeziehen ist, um die strahlenhaften und strahlungslosen Prozesse in A——D möglichst gut zu beschreiben.

Im 5. Teil werden die Meßergebnisse diskutiert. Das geschieht unter kritischer Berücksichtigung der in der Einleitung vorgestellten Reaktionsschemata. Es wird ferner versucht, Werte für die eingeführten Geschwindigkeitskonstanten anzugeben oder zumindest deren Größenordnung abzuschätzen. So weit wie möglich werden Ergebnisse temperaturabhängiger Messungen dazu benutzt, um eine Aussage über einige die Komplexbildung bestimmende thermodynamische Größen zu machen.

Weiter wird auf ein Reaktionsschema eingegangen, das M. Ottolenghi und Mitarbeiter [111] vorgeschlagen haben.

2. Einführung

2.1. Excimere und Heteroexcimere

Untersuchungen der Fluoreszenzlöschung an Pyren in dem Lösungsmittel n-Heptan von Th. Förster und K. Kasper [1] gaben erste Hinweise darauf, daß man neben die im Grundzustand beständigen Elektronen-Donator-Akzeptor-Molekül-Komplexe (EDA-Komplexe)*) jene Gruppe von Komplexen zu stellen hat, die nur im angeregten Elektronenzustand stabil sind. Förster und Kasper beobachteten mit zunehmender Pyrenkonzentration eine Abnahme der Pyrenfluoreszenz und das gleichzeitige Auftreten und Anwachsen einer rotverschobenen, unstrukturierten Emissionsbande, die sie entsprechend (1) als Fluoreszenz aus dem gebildeten Komplex ($\overset{*}{(PP)}$) deuteten:

$$\begin{array}{ccc} \overset{*}{P} + P & \rightleftharpoons & \overset{*}{(PP)} \\ \downarrow h\nu_f & & \downarrow h\nu'_f \end{array} \qquad (1)$$

Die Absorptionsspektren der untersuchten Lösungen zeigten in allen Fällen nur die unveränderten Banden des Pyrens, während sich EDA-Komplexe durch eine, zur Absorption der Komponenten hinzutretende, charakteristische Absorptionsbande auszeichnen. Für einen Komplex dieser Art, der also nur im angeregten Zustand existiert, hat sich die Bezeichnung "Excimer" eingebürgert [3].

Daß die Bildung eines Excimers nicht auf gleiche Moleküle

---

*) Eine umfassende Darstellung der Eigenschaften von EDA-Komplexen im Grundzustand hat G. Briegleb gegeben [2].

als Partner beschränkt ist, haben erstmals H. Leonhardt und A. Weller [4] nachgewiesen, als sie u.a. das System Perylen — Dimethylanilin in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchten. In diesem Zusammenhang konnte auch gezeigt werden, daß die Komplexbildung auf eine Elektronenübertragungsreaktion zwischen angeregtem Molekül und geeignetem Elektronendonator bzw. -akzeptor als zweite Komponente zurückzurühren ist. Es handelt sich also um einen Charge-Transfer-Komplex (CT-Komplex).

Die folgenden vereinfachten Reaktionsmechanismen für unpolare Lösungsmittel schematisieren das Gesagte:

$$ {}^1A^* + {}^1D \rightleftharpoons {}^1A^* \ldots {}^1D \rightleftharpoons {}^1(A^-D^+) \qquad (2a) $$

$$ {}^1A + {}^1D^* \rightleftharpoons {}^1A \ldots {}^1D^* \rightleftharpoons {}^1(A^-D^+) \qquad (2b) $$

In diesen Reaktionsgleichungen steht A für Elektronenakzeptor, D für Elektronendonator, während ${}^1(A^*\ldots D)$ bzw. ${}^1(A\ldots D^*)$ den Begegnungskomplex bezeichnet, der hergestellt sein muß, damit es zur Bildung des angeregten CT-Komplexes ${}^1(A^-D^+)$ kommt.

Für polare Lösungsmittel gelten die folgenden Reaktionsgleichungen:

$$ {}^1A^* + {}^1D \rightleftharpoons {}^1A^* \ldots {}^1D \rightleftharpoons {}^2A^- \ldots {}^2D^+ \rightleftharpoons {}^2A^- + {}^2D^+ \qquad (3a) $$

$$ {}^1A + {}^1D^* \rightleftharpoons {}^1A \ldots {}^1D^* \rightleftharpoons {}^2A^- \ldots {}^2D^+ \rightleftharpoons {}^2A^- + {}^2D^+, \qquad (3b) $$

wobei ${}^2A^-\ldots{}^2D^+$ das Ionenpaar mit den Radikalionen im Dublettgrundzustand ist.

Die Ionisierungspotentiale IP und Elektronenaffinitäten EA von Akzeptor und Donator müssen die folgenden Bedingungen erfüllen, damit es zum Ablauf der Reaktion (2) oder (3) kommt [5]:

$$IP_A - IP_D > 0 \qquad EA_A - EA_D > 0 \qquad (4a)$$

Aus (4a) folgt:

$$IP_A + EA_A > IP_D + EA_D \qquad (4b)$$

Das bedeutet, daß die Summe (IP + EA) entscheidet, ob das angeregte Molekül als Akzeptor (entsprechend (2a) oder (3a)) oder als Donator (entsprechend (2b) oder (3b)) wirkt [6]. Im folgenden werden allerdings nur Systeme untersucht, in denen das angeregte Molekül (stets ein aromatischer Kohlenwasserstoff) das Elektron empfängt. Das Löschmolekül D ist in allen Fällen ein aromatisches Amin.

Für Komplexe im angeregten Zustand, die aus zwei verschiedenen Molekülen bestehen, haben sich die Bezeichnungen gemischtes Excimer und Heteroexcimer *) durchgesetzt. Exciplex *) steht als Oberbegriff für alle angeregten Molekülkomplexe definierter stöchiometrischer Zusammensetzung.

Bei den bisher vorgestellten Komplexen im angeregten Zustand waren intermolekulare Wechselwirkungen für ihre Bildung verantwortlich. Seit den Untersuchungen von F. Hirayama [7] an Di- und Triphenylalkanen in Cyclohexan und Dioxan wissen wir, daß unter günstigen sterischen Bedingungen eine intramolekulare Excimerenbildung möglich ist. F. Hirayama beobachtete im Fluoreszenzspektrum jener Phenylalkane, in denen die Phenylgruppen durch eine aliphatische Kette aus drei Kohlenstoffatomen verbunden sind, neben den auf das Äthylbenzol zurückzuführenden Fluoreszenzbanden eine breite, rotverschobene Emissionsbande, die aufgrund ihrer Merkmale eindeutig einem Excimer zuzuschreiben ist.

Die Existenz intramolekular gebildeter Exciplexe konnte ferner u.a. nachgewiesen werden von M.T. Vala, J. Haebig

---

*) Excimer = Excited Dimer, Exciplex = Excited Complex

und S.A. Rice [8] und von L.J. Basile [9] in aromatischen Polymeren in Lösung, von E.A. Chandross und C.J. Dempster [10] in 1,3-Dinaphtylpropan und von E.A. Chandross und H.T. Thomas [11] in einigen Naphthylalkylaminen, von J. Eisinger und Mitarbeitern [12,13] in einigen Nucleotiden und von N. Mataga und Mitarbeitern [14] in Molekülen, in denen - verbunden durch CH_2-Ketten unterschiedlicher Länge - Anthrazen als Akzeptor und Dimethylanilin als Donator vorliegen.

Da Moleküle der letztgenannten Art auch in der vorliegenden Arbeit Gegenstand experimenteller Untersuchungen sind, wird in Teil 4 besonders auf die Ergebnisse von N. Mataga und Mitarbeitern eingegangen.

2.2. Experimentelle Ergebnisse in Systemen mit intermolekularer Heteroexcimerenbildung

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Untersuchung der Mechanismen, die in einem System mit intramolekularer Excimerenbildung zu einer Desaktivierung des primär angeregten Singulettzustandes führen, wird dadurch erschwert, daß Elektronenakzeptor und -donator in dem konstanten Verhältnis 1 : 1 vorliegen. Eine Variation der Löschstoffkonzentration scheidet somit als ein experimentelles Mittel zur Verschiebung des Gleichgewichtes in den Reaktionsgleichungen (2) und (3) aus. Das bedeutet aber auch, daß die bei extremer Löscherkonzentration ($c_D = 0$ und $c_D = \infty$) in getrennten Systemen meßbaren Größen wie Fluoreszenzquantenausbeute oder -lebensdauer experimentell nicht zugänglich sind.

Deshalb ist man hier im besonderen Maße darauf angewiesen, bekannte Ergebnisse über den Ablauf von Desaktivierungsprozessen in vergleichbaren getrennten Systemen (A = aromatischer Kohlenwasserstoff, D = aromatisches Amin) zum Ausgangspunkt für die Diskussion der Meßresultate im geketteten Molekül zu machen. In Tabelle 1 sind daher die Reaktionsmechanismen zusammengestellt, die in getrennten

Systemen absorptionsspektroskopisch aufgezeigt werden konnten [4,15-20].

Tabelle 1 Radikalionen- und Triplettbildung in Systemen A + D in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten ε des Lösungsmittels bei vollständiger Löschung der Fluoreszenz aus $^1A^*$.

1	2	3	4
ε	CT-Emission	$^2A^-$, $^2D^+$	$^3A^*$
klein	ja	---	$^1(A^-D^+) \xrightarrow{k'_{isc}} {}^3A^*_{A+D}$
mittelmäßig	ja	$^1(A^-D^+) \xrightarrow{k'_e} {}^2A^- \ldots {}^2D^+$ $^1A^* \ldots {}^1D \xrightarrow{k_e} {}^2A^- \ldots {}^2D^+$	$^1(A^-D^+) \xrightarrow{k'_{isc}} {}^3A^*_{A+D}$ $A^- + D^+ \xrightarrow{k_r} {}^3A^*_{A+D}$
groß	nein	$^1A^* \ldots {}^1D \xrightarrow{k_e} {}^2A^- \ldots {}^2D^+$	$A^- + D^+ \xrightarrow{k_r} {}^3A^*_{A+D}$

Man entnimmt der Tabelle 1, daß in getrennten Systemen

a) eine CT-Fluoreszenz nur in Lösungsmitteln niedriger bis mittlerer Polarität vorkommt,

b) Radikalionen in hochpolaren Lösungsmitteln aus dem Begegnungskomplex, in denen mittlerer Polarität auch aus dem CT-Komplex gebildet werden und in denen niedriger Polarität erwartungsgemäß nicht entstehen *),

*) Die Dissoziation des Ionenpaars kann in unpolaren Lösungsmitteln nicht schnell genug erfolgen.

c) der Triplettzustand der Komponenten, der am niedrigsten liegt, in Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante durch intersystem crossing (Übergang aus dem Singulett- in das Triplettsystem) aus dem CT-Komplex, in denen hoher durch Rekombination der auseinanderdiffundierten, solvatisierten Ionen und in denen mittlerer auf beiden Wegen bevölkert wird.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß auch der Exciplex mit Methoden der Nanosekundenabsorptionspektroskopie nachgewiesen werden konnte [21-23]. Charakteristisch für den zeitlichen Verlauf dieses Absorptionssignals ist die mit der Lebensdauer des Exciplexes abfallende Flanke (vergl. Abschnitt 4.6.).

Die Ergebnisse der Tabelle 1 sollen im folgenden dazu dienen, zwei mögliche Desaktivierungsschemata für die gekettete Verbindung A——D aufzustellen und durchzurechnen, eines für Lösungsmittel niedriger Polarität und eines für die hoher und mittlerer Polarität.

2.3. Desaktivierungsschema für die gekettete Verbindung in niedrigpolaren Lösungsmitteln

Die Desaktivierung der in einem angeregten Elektronenzustand befindlichen Moleküle der geketteten Verbindung A——D soll mit dem in Abb. 1 dargestellten Schema *) beschrieben werden. - Die Lebensdauern τ_o und τ_o' von primär angeregten Molekülen und Heteroexcimeren sind dabei durch die entsprechenden strahlenden (Index f) und strahlungslosen (Index nr) Prozesse mit Ausnahme der Komplexbildungs- und -dissoziationsprozesse (s. Fußnote S. 11) bestimmt:

$$\frac{1}{\tau_o} = k_f + k_{nr} \qquad \frac{1}{\tau_o'} = k_f' + k_{nr}' \qquad (5)$$

*) Alle Größen, die sich auf den Komplex beziehen, sind im folgenden als gestrichene Größen gekennzeichnet.

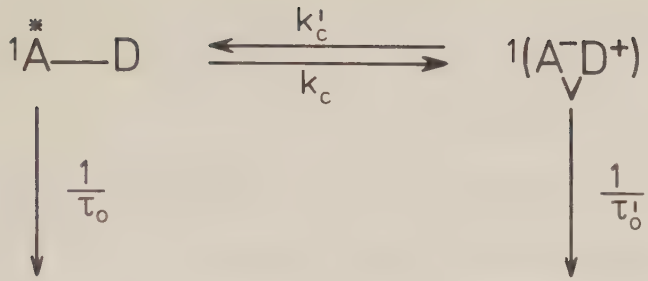


Abb. 1 Reaktionsschema für A——D in Lösungsmitteln niedriger Polarität.

$^1\overset{*}{A}$——D erster angeregter Singulettzustand

$^1(A^-_{\vee}D^+)$ angeregter Komplex

k Geschwindigkeitskonstanten:

k_c Bildung des angeregten Komplexes

k_c' Dissoziation des angeregten Komplexes

Um die Geschwindigkeitskonstanten in dem Desaktivierungsschema mit den direkt meßbaren Größen wie Quantenausbeuten und Lebensdauern zu verknüpfen, seien die Anregungswahrscheinlichkeiten $\rho(t)$ und $\rho'(t)$ für die angeregten Zustände $^1\overset{*}{A}$——D und $^1(A^-_{\vee}D^+)$ eingeführt [25]. Darunter versteht man die (auf die Gesamtzahl der zur Zeit t = O angeregten Moleküle bezogene) Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Molekül zur Zeit t in dem einen bzw. anderen angeregten Zustand befindet.

Das folgende System linearer Differentialgleichungen beschreibt dann die zeitliche Änderung von $\rho(t)$ und $\rho'(t)$:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_o} + k_c\right)\rho(t) + k_c'\,\rho'(t) \qquad (6a)$$

$$\frac{d\rho'(t)}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_o} + k_c'\right)\rho'(t) + k_c\,\rho(t). \qquad (6b)$$

Mit den idealen Anfangsbedingungen

$$\rho(0) = 1 \qquad \rho'(0) = 0 \tag{7}$$

und den Forderungen

$$\rho \longrightarrow 0 \text{ mit } t \longrightarrow \infty \qquad \rho' \longrightarrow 0 \text{ mit } t \longrightarrow \infty$$

erhält man aus (6a), (6b) die Lösungen [25]:

$$\rho(t) = \frac{1}{\beta - \alpha} \left[(\beta - k)\, e^{-\alpha t} - (\alpha - k)\, e^{-\beta t} \right] \tag{8a}$$

$$\rho'(t) = \frac{k_c}{\beta - \alpha} \left(e^{-\alpha t} - e^{-\beta t} \right). \tag{8b}$$

Hierbei sind

$$2\,\alpha = k + k' - \sqrt{(k - k')^2 + 4\, k_c k_c'} \tag{9}$$

$$2\,\beta = k + k' + \sqrt{(k - k')^2 + 4\, k_c k_c'} \tag{10}$$

und

$$k = \frac{1}{\tau_o} + k_c \tag{11}$$

$$k' = \frac{1}{\tau_o} + k_c'. \tag{12}$$

Nun gilt allgemein für die Fluoreszenzquantenausbeuten

$$\Phi_f = k_f \int_o^\infty \rho(t)\, dt; \qquad \Phi_f' = k_f' \int_o^\infty \rho'(t)\, dt, \tag{13a,b}$$

so daß man mit den Lösungen (8a), (8b) zu den Ausdrücken kommt:

$$\Phi_f = \Phi_{fo} \cdot \frac{1 + k_c' \tau_o'}{1 + k_c' \tau_o' + k_c \tau_o} ; \qquad \Phi_{fo} = k_f \tau_o \quad *) \qquad (14a,b)$$

$$\Phi_f' = \Phi_{fo}' \cdot \frac{k_c \tau_o}{1 + k_c' \tau_o' + k_c \tau_o} ; \qquad \Phi_{fo}' = k_f' \tau_o' \qquad (15a,b)$$

Mit (14) und (15) stehen damit Ausdrücke zur Verfügung, die in gewünschter Weise die Geschwindigkeitskonstanten in Abb. 1 in Beziehung zu den meßbaren Größen Fluoreszenzquantenausbeute und -lebensdauer setzen. Es soll nun versucht werden, ähnliche Überlegungen für Lösungsmittel hoher bis mittlerer Polarität anzustellen.

2.4. Desaktivierungsschema für die gekettete Verbindung in Lösungsmitteln hoher bis mittlerer Polarität

In Anlehnung an Ergebnisse im getrennten System (vergl. Tabelle 1) wird in das Reaktionsschema der geketteten Verbindung in polaren Lösungsmitteln der Übergang aus dem primär angeregten Singulettzustand über das energetisch tiefer liegende Ionenpaar ($^2A^{-2}D^+$) in den Grundzustand mit aufgenommen **) und dafür die Geschwindigkeitskonstante k_q eingeführt (Abb. 2).

Die experimentell zugängliche Größe k_q ist als wirksame

---

*) Die durch den Index "o" gekennzeichneten Größen gelten für $k_c = 0$ bzw. $k_c' = 0$, d.h. in Abwesenheit von Komplexbildung und Komplexdissoziation.

**) Die Schreibweise ($^2A^{-}\ \ ^2D^+$) für das Ionenpaar soll andeuten, daß hier der mittlere Abstand zwischen den Radikalionen größer ist als im Heteroexcimer $^1(A^-D^+)$.

Löschrate zu verstehen, die das Ionenpaar desaktivierende Prozesse einschließt:

$$k_q = \frac{k_e}{1 + k_{-e}/k_r} \,. \qquad (16)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten in (16) bestimmen das Entstehen des Ionenpaars (k_e), die hierzu gehörige Rückreaktion (k_{-e}) und den Übergang in den Grundzustand (k_r).

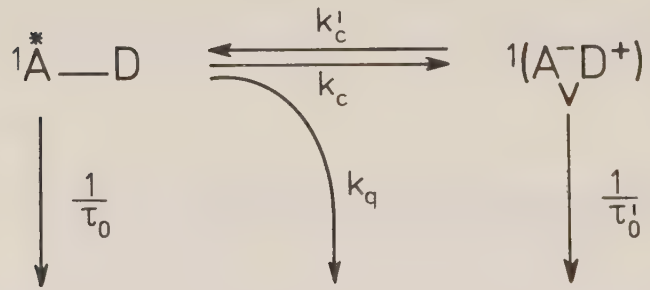


Abb. 2 Reaktionsschema für A——D in polaren Lösungsmitteln.

$^1\overset{*}{A}$——D erster angeregter Singulettzustand

$^1(A^-_{\vee}D^+)$ angeregter Komplex

k Geschwindigkeitskonstanten:

k_c Bildung des angeregten Komplexes

k_c' Dissoziation des angeregten Komplexes

k_q Löschprozeß über das Ionenpaar

Die Größen τ_o und τ_o' sind analog zu Beziehung (5) festgelegt:

$$\frac{1}{\tau_o} = k_f + k_{nr} \qquad \frac{1}{\tau_o'} = k_f' + k_{nr}' + k_e', \tag{17}$$

wobei die Geschwindigkeitskonstante k_e' einer möglichen Desaktivierung des Exciplexes über das Ionenpaar Rechnung trägt.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird gezeigt, daß beim vorliegenden Molekül ein Übergang aus dem Ionenpaar in den Triplettzustand mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen ist.

Eine qualitative Aussage darüber, daß die ionenerzeugenden Prozesse mit steigender Lösungsmittelpolarität an Bedeutung gewinnen [17,26-29], folgt in der Diskussion der Meßergebnisse in Abschnitt 5.3.

Wie bereits im vorigen Abschnitt für niedrigpolare Lösungsmittel sollen nun für Lösungsmittel hoher Polarität die Ausdrücke hingeschrieben werden, die die meßbaren Größen miteinander verknüpfen (vergl. Beziehung (14) und (15)):

$$\Phi_f = \Phi_{fo} \cdot \frac{1}{N} ; \qquad \Phi_{fo} = k_f \tau_o \tag{18a,b}$$

$$\Phi_f' = \Phi_{fo}' \cdot \frac{1}{N} \cdot \frac{k_c \tau_o}{1 + k_c' \tau_o'} ; \qquad \Phi_{fo}' = k_f' \tau_o' , \tag{19a,b}$$

wobei

$$N = 1 + k_q \tau_o + \frac{k_c \tau_o}{1 + k_c' \tau_o'} .$$

Mit diesen und den im vorhergehenden Abschnitt abgeleiteten Beziehungen sind die Grundlagen geschaffen, auf denen die Auswertung und Diskussion der experimentell gewonnenen Daten erfolgen kann.

3. Apparate

3.1 Absorptionsspektralphotometer

Absorptionsspektren wurden mit einem registrierenden Spektralphotometer (Cary 17) bestimmt.

Für temperaturabhängige Messungen stand ein Kryostateinsatz zur Verfügung. Wesentliche Teile dieses Einsatzes sind ein Dewargefäß aus Quarz mit zwei eingeschmolzenen, evakuierten Fenstern und ein Kupferblock mit quadratischer Öffnung für die Standardfluoreszenzküvetten aus Suprasil (Hellma; QS 21). Der Kupferblock wird durch flüssigen Stickstoff gekühlt, dessen Strom durch einen Temperaturregler (Jumo) dosiert wird. So kann die Temperatur während der Messung auf $\pm$ 2 Grad konstant gehalten werden. Ein Heizen des Blockes ist nicht möglich, so daß der überstrichene Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis nahe an den Gefrierpunkt des jeweils benutzten Lösungsmittels ging.

3.2 Fluoreszenzspektralphotometer

Fluoreszenzemissionsspektren bei Zimmertemperatur wurden mit einem korrigierenden Fluoreszenzspektralphotometer (Fica 55) aufgenommen, das nach einem Prototyp von M. Monnerie (Laboratoire de Chimie Macromoléculaire E.P.C.I., Paris) entwickelt worden ist.

Die Korrektur der Fluoreszenzspektren erfolgt einmal im Anregungsteil des Spektrometers bei schwankender Intensität der Anregungslichtquelle (über eine Rhodamin-B-Lösung als Quantenzähler), zum anderen im Emissionsteil bezüglich der spektralen Abhängigkeit des Detektorsystems (Monochromator, Photomultiplier, optische Komponenten). In den über einen X-Y-Schreiber ausgegebenen korrigierten ("wahren" oder "absoluten") Spektren ist die Anzahl der pro Zeit emittierten

Quanten wahlweise gegen die Wellenzahl oder Wellenlänge aufgetragen. - Der Küvettenhalter mit der Probe kann auf 25° C konstant gehalten werden.

Temperaturabhängige Fluoreszenzemissionsspektren wurden mit einer im Institut vorhandenen Apparatur [30] durchgeführt. Die Anregung der Probe erfolgt hier durch das durch eine rotierende Sektorscheibe zerhackte Licht einer Xenonhochdrucklampe (Osram; XBO 450), nachdem zuvor die erforderliche Anregungsbande durch geeignete Filter ausgewählt worden ist. Das Fluoreszenzlicht wird unter einem Winkel von 90° zum Anregungslichtstrahl beobachtet und über einen Monochromator (Spex; f = 75 cm) von einem Photomultiplier (RCA; 1P28) mit nachgeschaltetem phasenempfindlichen Gleichrichter (PAR; Typ 124) gemessen. Die Spektren werden mit einem Streifenschreiber (Hewlett-Packard; Typ 7100 BM) registriert.

Zur Thermostatisierung der Proben diente ein regelbarer Kryostat [30], der sowohl elektrisch geheizt als auch durch flüssigen Stickstoff gekühlt werden kann. Auch war es - wie in allen anderen eingesetzten Apparaten - möglich, die Standardküvetten zu verwenden.

3.3. Laser-Blitzspektrometer

Für die absorptionsspektroskopischen Untersuchungen kurzlebiger Intermediärprodukte stand zunächst ein selbstgebautes Rubinlasersystem zur Verfügung. Später, als kommerzielle Stickstofflaser angeboten wurden, konnte ein großer Teil der Absorptionsmessungen an einer mit einem N_2-Laser als Anregungslichtquelle ausgestatteten Apparatur [18, 31] durchgeführt werden.

Beide Apparaturen arbeiten nach dem von R. Norrish und G. Porter [32,33] allerdings für den Milli- und Mikrosekunden-

bereich *) vorgeschlagenen Prinzip der Blitzlichtphotolyse: Durch kurzzeitiges Einstrahlen intensiven Lichtes werden im Reaktionsgefäß angeregte Moleküle erzeugt. Mit Hilfe eines zweiten, schwächeren Lichtblitzes, dem Meßlichtimpuls, lassen sich diese Moleküle und die in der Folge entstehenden Zwischenprodukte als Änderung im Absorptionsspektrum des ungestörten Systems nachweisen.

In unseren Experimenten wurde der zeitliche Verlauf dieser Änderung bei festgehaltener Meßlichtwellenlänge verfolgt. Das setzte voraus, daß das Meßlicht während der Beobachtungsdauer konstant bleibt. In Abb. 3 ist neben der Anregungsgeometrie, wie sie für beide Apparaturen gilt, in starker

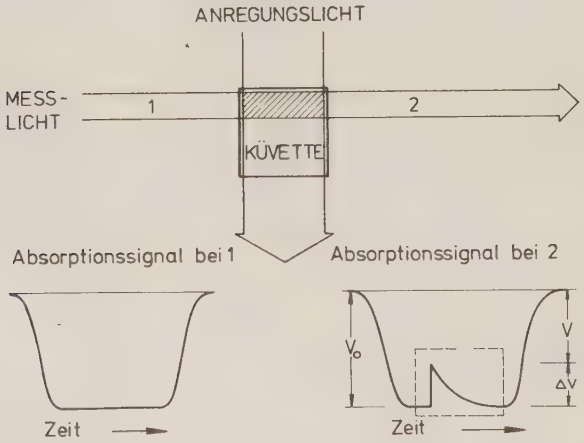


Abb. 3 Verlauf von Meß- und Anregungslicht in der Küvette. Meßlichtimpuls vor und nach Durchlaufen der Küvette.

---

*) Der gepulste Laser wurde erstmals von J.R. Novak und M. Windsor [34] und A. Müller [35] in der Blitzlichtspektroskopie organischer Moleküle in Lösung eingesetzt.

zeitlicher Verzerrung *) der Meßlichtimpuls mit der aufgeprägten Absorptionsänderung dargestellt.

3.3.1 Rubinlaserapparatur

Wesentliche Merkmale dieser selbstgebauten Apparatur sind:

1.) die kompakte Bauweise (Laserkopf, Netz- und Steuergeräte, Kondensatorbatterie befinden sich in einem abschirmenden Schrank aus Eisenblech. Dadurch werden die elektromagnetischen Störungen stark gedämpft.),
2.) die problemlose Synchronisierung von Meß- und Anregungslicht, da das Meßlicht Teil des ungenutzten Laserpumplichtes ist,
3.) der große Abstand von Küvette und Detektorsystem (etwa 1,35 m), wodurch störendes Streulicht und restliche elektromagnetische Störfelder stark gemindert werden.

Ein Nachteil dieses Rubinlasers liegt darin, daß zur Schonung des Lasermaterials nur alle 4 - 5 Minuten geblitzt werden konnte. In dieser Hinsicht ist er dem N_2-Lasersystem deutlich unterlegen.

In Abb. 4 ist der optische Aufbau des Rubinlasersystems dargestellt:
Der Laserkopf besteht aus dem zylindrischen Laserstab RK (Meller; Al_2O_3 mit 0,03% Cr^{3+}, 60^o-Orientierung der optischen Achse zur kristallographischen, hergestellt nach dem Czochralski-Verfahren) von 15 cm Länge und 10 mm Durchmesser und zwei xenongefüllten, linearen Blitzlampen BL (EG&G; FX-47c, 6.5) als Pumplichtquelle. In Reihe zu den Blitzlampen sind zwei Kapazitätsbänke (Bosch; 36 Kondensatoren von je 40 µF, 2,5 kV) geschaltet, die sich bei Anlegen

---

*) Das Verhältnis der Halbwertszeiten von Anregungs- zu Meßlichtimpuls beträgt ungefähr $1:10^5$.

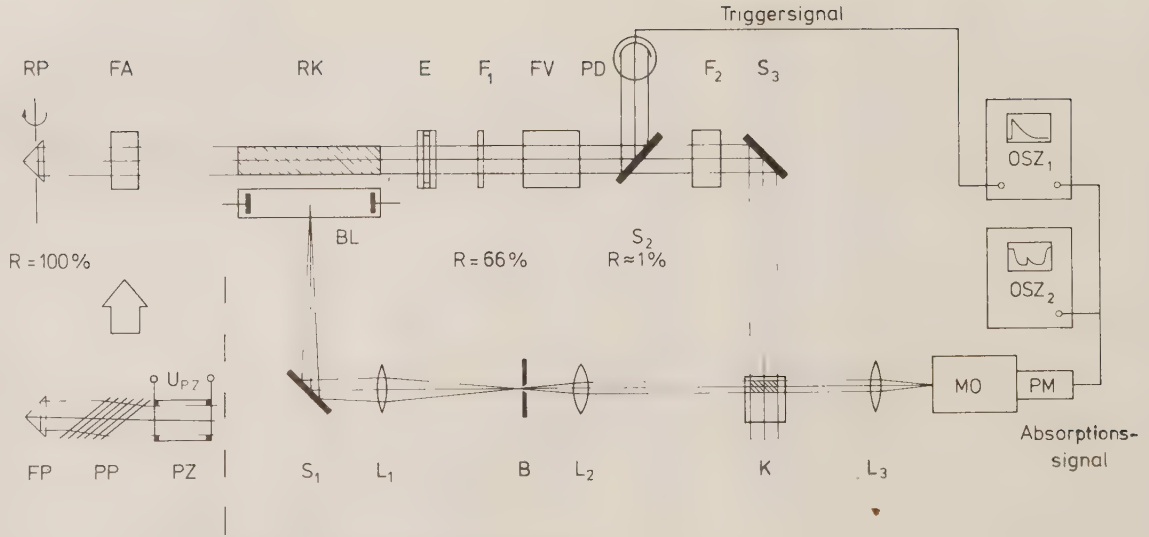


Abb. 4 Optischer Aufbau des Rubinlasersystems.

B	Blende	FV	Frequenzverdoppler	PM	Photomultiplier
BL	Blitzlampe	K	Küvette	PP	Plattenpolarisator
E	Etalon	L	Linsen	PZ	Pockels-Zelle
F	Filter	MO	Monochromator	RK	Rubinkristall
FA	Flüssiger Absorber	OSZ	Oszillograph	RP	90°-Prisma, rotier.
FP	90°-Prisma, fest	PD	Photodiode	S	Spiegel

eines Zündimpulses von etwa 50 kV an die Lampen über diese und eine den Kreis bedämpfende Induktivität entladen. - Laserstab und Blitzlampen sind von einem doppelelliptischen *) Reflektor aus poliertem Reinaluminium umgeben. Ein geschlossener Kühlwasserkreislauf hält den Reflektor und den Laserstab auf einer konstanten Temperatur von ca. 5° C.

Der Laserresonator, ein gefalteter Fabry-Perot-Resonator, wird durch das 90°-Prisma RP (oder FP) als 100%igen Reflektor und durch das Etalon E als auskoppelnden Spiegel gebildet. Das verwendete Etalon besteht aus zwei Saphirscheiben mit einer dazwischenliegenden Luftschicht. Es besitzt ein Reflexionsvermögen von 66 %.

Kurze Laserimpulse mit hoher Spitzenleistung (sog. Riesenimpulse = giant pulses [37]), wie wir sie brauchen, erzielt man durch Steuerung der Rückkopplung des Laserresonators (Q-switching). Zwei Güteschalter wurden in unserem Laser erprobt:

1.) eine Kombination aus rotierendem Prisma RP und ausbleichbarer Flüssigkeit FA [38,39] und
2.) eine Pockelszelle (Laser Associates; Typ 52/53) mit einem Glasplattensatz als Analysator.

Zu 1.):
Das Drehprisma sitzt auf der Achse eines Elektromotors (Globe Industries; Drehzahl: max. 24 000 UpM). Ein kleiner Stabmagnet an der Prismenhalterung und ein Magnetkopf (Bogen) erzeugen den zur Synchronisierung benötigten Impuls (Abb. 5). - Als flüssiger Absorber dient eine Lösung des Trimethinfarbstoffes 1,1'-Diäthyl-4,4'-carbocyanin-jodid (Trivialname: Cryptocyanin) [40,41] in Methanol. Die Lösung befindet sich in einer Spezialküvette (d = 1 cm,

---

*) Nach C. Bowness [36] eine optimale Anordnung, um bei hoher Ausgangsenergie möglichst wirkungsvoll zu pumpen.

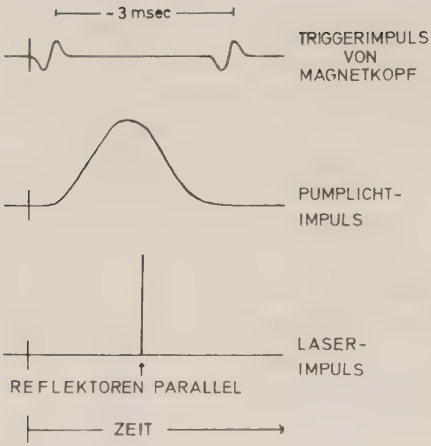


Abb. 5 Zeitlicher Ablauf von Triggerimpuls, Pumpimpuls und Laserimpuls bei Verwendung einer Kombination von Drehprisma und ausbleichbarer Flüssigkeit als Güteschalter.

Oberflächenebenheit der Fenster = $\lambda/10$), die zur Vermeidung von unerwünschten Kopplungen von Schwingungszuständen im Resonator leicht gegen die optische Achse des Lasers geneigt ist.

Die Kombination Drehprisma - ausbleichbare Flüssigkeit verbindet bei geringem technischen Aufwand die Vorzüge eines aktiven und eines passiven Schalters: Erzeugung e i n e s Riesenimpulses zu einer b e s t i m m t e n Zeit.

Zu 2.):
Zwei Gründe führten dazu, im Laufe der Experimente die Kombination Drehprisma - flüssiger Absorber durch die Pockelszelle PZ zu ersetzen.
Einmal scheint der ausbleichbare Absorber das räumlich gestaffelte Anlaufen von verschiedenen Moden zu fördern, so daß es über den Laserstrahlquerschnitt zur Ausbildung von Filamenten extrem hoher Leistungsdichten kommt, die zu einer raschen Zerstörung des Lasermaterials beitragen. Zum anderen hat eine Änderung der Anfangstransmission des Flüssigkeitsschalters (etwa durch Alterung der Lösung) zur

Folge, daß sich der Riesenimpuls während der günstigen Stellung des Drehprismas früher oder später ausbildet. Am Ort der Küvette K ergibt diese zeitliche Unsicherheit eine räumliche Versetzung des Laserstrahls von bis zu einigen Millimetern.

In der Pockelszelle kommt der longitudinale, lineare elektrooptische Effekt in Kristallen zur Anwendung, den F. Pockels [42] zuerst beschrieben hat. Da dieser Effekt in Kristallen der tetragonalen-skalenoedrischen Klasse, der z.B. die technisch wichtigen Kristalle vom Typ XH_2PO_4 ($X = K, NH_4$) [43,44] angehören, besonders stark ist, findet man diese fast ausschließlich in den verschiedenen Pockelszellen [45-49]. Die Abb. 6 erläutert die Wirkungsweise der Pockelszelle als Güteschalter in einem Riesenimpulslaser.

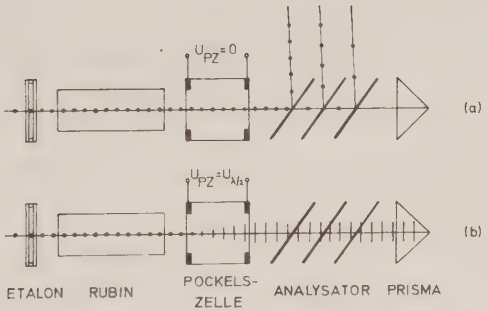


Abb. 6 Wirkungsweise der Pockelszelle als Güteschalter in einem Riesenimpulslaser.

Danach kann das aus dem Rubinkristall austretende linear polarisierte Licht *) nur dann in dem Resonator ein Strahlungsfeld herstellen, wenn seine Polarisationsebene durch Anlegen der Halbwellenspannung $U_{\lambda/2}$ an die Zelle um genau

*) Der Polarisationsgrad wurde zu P = 0,98 bestimmt.

90^{o} gedreht wird. Anstieg und Dauer des Hochspannungsimpulses charakterisieren das zeitliche Verhalten des sich ausbildenden Riesenimpulses.

Die günstigsten Werte der Parameter, die die Güteschaltung des Laserresonators bestimmen, wurden experimentell durch Messung der Laserausgangsenergie mit einem geeichten Metallkonuskalorimeter (TRG; Typ 101) ermittelt. Tabelle 2 gibt eine Übersicht dieser Ergebnisse. - Die Justierung der optischen Komponenten geschah mit einem He-Ne-Laser kleiner Leistung, dessen Strahl in die optische Achse des Rubinlasers eingespiegelt wurde. Bei der sehr kritischen Ausrichtung der

Tabelle 2 Charakteristische Daten für verschiedene Betriebsarten des Rubinlasers

Betriebsart	Anzahl der Impulse/ Laserschuß	Halbwertsdauer (nsec)	Zeitlicher Abstand (µsec)	Ausgangsenergie/ Laserschuß (Joules) [a]
Normalbetrieb	200	2000	5 - 10	24,1
Riesenimpuls				
Cryptocyanin (1,2 µM)	10	25	100	8,1
Rotierendes Prisma (300Hz)	7	200	2 - 5	1,5
Cryptocyanin + Rot. Prisma	1	20	---	1,3
Pockelszelle ($U_{\lambda/2}$ = 15kV)	1	15	---	1,5

[a] Maximalwerte für eine Pumplichtspannung von 2,5 kV

Pockelszelle nutzte man zudem die Interferenzfiguren einachsiger Kristalle im konvergenten polarisierten Licht [50] (in unserer Anordnung ringförmige, von einem schwarzen Kreuz durchzogene Interferenzkurven) aus.

Die von dem Rubinlaser emittierte Linie $\lambda = 694{,}3$ nm ist für die Anregung der verwendeten organischen Moleküle nicht geeignet. Daher muß die Rubinlaserfrequenz unter Ausnutzung der Nichtlinearität der Polarisation des Kaliumdihydrogen (KDP)-Einkristalls FV (Electro Optic Components) verdoppelt werden [51-53]. Ein hoher Wirkungsgrad dieser Umwandlung ist nur zu erwarten, wenn es durch sorgfältiges Justieren gelingt, die Oberwelle an die Grundwelle anzukoppeln. Wie schwierig die Phasenanpassung ist, verdeutlichen die in Abb. 7 dargestellten Meßergebnisse. In dem Diagramm ist die Energie der Oberwelle gegen zwei Orientierungswinkel (s. rechtes Teilbild) aufgetragen. Für das Maximum der Kurve liest man 45 mJ ab. Bei einer Laserausgangsenergie von 0,9 J entspricht dieser Wert einer Umwandlungsrate von 5 %.

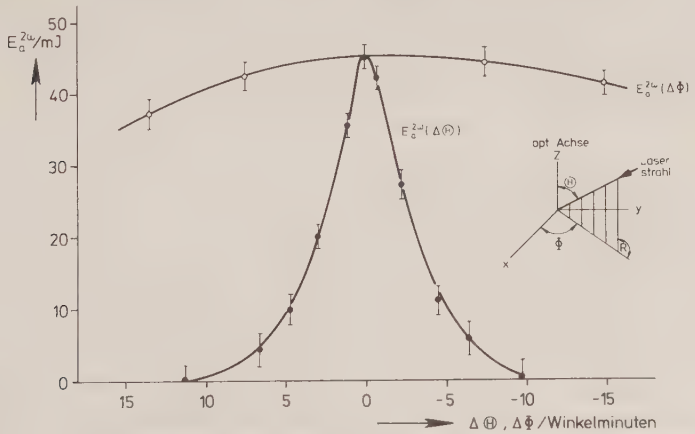


Abb. 7 Abhängigkeit der Energie der frequenzverdoppelten Welle von der Orientierung des KDP-Kristalls.

---

*) Für die Beratung in kristallographischen Fragen möchte ich Herrn Dr. E. Matzat, Mineralogische Anstalten der Universität Göttingen, danken.

Ein mit der Feineinstellung des KDP-Kristalls verwandtes Problem ist die Erhaltung der einmal erzielten optimalen Umwandlungsrate über einen längeren Zeitraum. Wie im folgenden gezeigt werden soll, geht die Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes n des optisch einachsigen, doppelbrechenden KDP-Kristalls in empfindlicher Weise in den Winkel θ der Phasenanpassung ein [54]. Die Indexflächen des Kristalls, die die Fortpflanzung von Grundwelle und Oberwelle in dem Kristall zu beschreiben gestatten, sind für den ordentlichen Strahl der Grundwelle eine Kugel mit dem Radius n_1^o, für den außerordentlichen der Oberwelle ein Rotationsellipsoid mit den Halbachsen n_2^o und n_2^e. Daher ist der Winkel θ der Phasenanpassung durch die Beziehung gegeben [52]:

$$\sin^2\theta = \left[\frac{1}{(n_1^o)^2} - \frac{1}{(n_2^e)^2}\right] / \left[\frac{1}{(n_2^o)^2} - \frac{1}{(n_2^e)^2}\right].$$

Mit den Werten für n_1^o, n_2^o und n_2^e [55] und denen für die Temperaturabhängigkeit von n^o und n^e [56] kann man den Einfluß der Temperatur auf θ berechnen. Mit den Angaben

$n_1^o(6943\text{Å}) = 1{,}50502$ $\qquad$ $\Delta n^o/\Delta T = 4{,}0 \times 10^{-5}$/Grad

$n_2^o(3471\text{Å}) = 1{,}48926$

$n_2^e(3471\text{Å}) = 1{,}53269$ $\qquad$ $\Delta n^e/\Delta T = 2{,}5 \times 10^{-5}$/Grad

findet man nach einer Zwischenrechnung

$$\Delta\theta/\Delta T = 2{,}25 \text{ Winkelminuten/Grad.}$$

Da die Halbwertsbreite des θ-abhängigen Maximums in Abb. 8 nur 5 Winkelminuten beträgt, hat bereits eine geringe Temperaturänderung in der Umgebung des KDP-Kristalls verheerende Wirkungen auf die Umwandlungseffizienz. Aus diesen Gründen

ist mit einfachen Mitteln keine ausreichende Reproduzierbarkeit im Langzeitbetrieb des Rubinlasersystems zu erreichen.

Bevor der ultraviolette Anteil des Laserlichtes (λ = 347 nm) über den Spiegel S_3 in die Küvette K umgelenkt wird, muß die Grundwelle mit dem Filter F_2, einer gesättigten, wäßrigen $CuSO_4$-Lösung von 5 cm Schichtdicke, eliminiert werden.

Das Meßlicht ist Teil des ungenutzten Laserpumplichtes. Es tritt aus einer 5 mm großen, seitlichen Öffnung des Reflektors aus, wird über den Spiegel S_1 umgelenkt und von der Linse L_1 auf die Lochblende B fokussiert. Die Linse L_2 bildet das Diaphragma so ab, daß ein möglichst kollimiertes Meßlichtbündel durch die Küvette K auf die Linse L_3 fällt, die wiederum den Strahl auf den Eintrittsspalt des Monochromators MO (Jarrell-Ash; f = 50 cm) fokussiert.

Das Meßlichtbündel hat am Ort der Küvette eine Weite von 3 mm und zwischen Küvette und Linse L_3 (Entfernung: 135 cm) eine Divergenz von $1{,}3^{\circ}$. Während einer üblichen Meßdauer von 1 µsec nimmt die Intensität des Meßlichtes um weniger als 0,1% ab und erfüllt damit die oben gestellte Forderung nach Konstanz während der Beobachtungsdauer.

Der vollständige Verlauf des Meßlichtimpulses wird über den Photomultiplier PM (RCA; 1P28) mit dem Speicheroszilloskop OSZ_2 (Tektronix; Typ 549) gemessen. Die bei Anregung der Probe induzierte Absorptionsänderung wird mit dem breitbandigen Oszillographen OSZ_1 (Tektronix; Typ 454) erfaßt und mit einer lichtstarken Kamera (Steinheil-Lear-Siegler; Oszillophot M5, Öffnungsverhältnis 1:1,2) auf Polaroidfilm (Typ 410, 10 000 ASA) registriert.

Die Photodiode PD (EG&G; SGD 100), auf die über den Strahlteiler S_2 ein geringer Teil des Laserlichtes fällt, liefert für den Oszillographen 1 den Triggerimpuls. Der Oszillograph 2 wird durch das anliegende Meßlichtsignal intern getriggert.

Der Photomultiplier ist nach einer von H. Meyer, H. Schomburg und H. Staerk [57] vorgeschlagenen und erprobten Schaltung verdrahtet, die sich durch die Verkürzung der Dynodenkette und die Verwendung aktiver Bauelemente in der Spannungsteilerkette auszeichnet. So konnte bei gutem Signal-Rausch-Verhältnis eine weitgehende Proportionalität zwischen Lichtintensität und Signal erzielt werden. - Der elektronische Teil des Detektorsystems ist zur Vermeidung von Verzerrungen der Signale vollkommen in 50Ω-Technik ausgeführt.

Die folgenden Nachteile des Rubinlasersystems gaben den Ausschlag, den Stickstofflaser in verstärktem Maße als Anregungslichtquelle für Absorptionsmessungen an Intermediärprodukten einzusetzen:

Die Schwierigkeit, die Arbeitstemperatur des frequenzverdoppelnden KDP-Kristalls genügend konstant zu halten (Forderungen nach einer Temperaturkonstanz von ±0,1 Grad gelten als vernünftig und werden in teuren, kommerziellen Anlagen angestrebt); die häufig auftretenden Zerstörungen von Lasermaterial und optischen Komponenten, deren Ursache oft genug in der Modenmannigfaltigkeit im Laserresonator zu suchen ist; die geringe Repetitionsrate von nur 1 Laserschuß/ 5 Minuten, die sich besonders unangenehm beim Einstellen optimaler Meßbedingungen bemerkbar macht; die inhomogene Intensitätsverteilung über den Querschnitt des Laserstrahls, die im Frequenzverdoppler (wegen des quadratischen Effektes) noch verschärft wird und in der Küvette zu unerwünschten und unkontrollierbaren Prozessen Anlaß geben kann.

So wurden schließlich alle in Abschnitt 4.6.4 aufgeführten Absorptionsspektren mit der Stickstofflaserapparatur bestimmt.

3.3.2 Stickstofflaserapparatur

In Abb. 8 ist die verwendete Stickstofflaserapparatur darge-

stellt. Die Anregung der Probe erfolgt hier durch den Laser L (Avco-Everett; Typ C 950, Leistung: 70 kW), der einen Impuls von 8 nsec Halbwertsdauer und 1 mJ liefert. Die emittierte Wellenlänge liegt bei λ = 337,1 nm. Zur Abschirmung gegen hochfrequente Störungen steht der Laser in dem Faradayschen Käfig FK.

Das Meßlicht stammt von einer normalerweise kontinuierlich betriebenen, für die Messung gepulsten Xenonhochdrucklampe ML (Varian; Typ 150 x 8R oder Osram; XBO 250). Als feines, 1 mm x 1 mm weites Bündel tritt das Meßlicht durch die Küvette K, wird von der Linse L_2 auf den Spalt des Monochromators MO (Jarrell-Ash; f = 25 cm) fokussiert und von dem Photomultiplier PM (RCA; 1P28 oder - für Messungen zwischen 500 und 800 nm - 4832) gemessen. Die Oszillographen OSZ_1 und OSZ_2 werden in ähnlicher Weise wie beim Rubinlasersystem eingesetzt; die Triggerung des Oszillographen 1 allerdings erfolgt i.a. über die Verzögerungselektronik V und den Lichtleiter LL_2 (Schott) durch das Steuergerät T_1. Der Laser wird ebenfalls durch die Verzögerungseinheit V angesteuert, nachdem diese zuvor über den Lichtleiter LL_1 von dem Meßlichtimpuls getriggert wurde. - Der Photomultiplier PM wird mit dem oben erwähnten "aktiven" Sockel betrieben.

Für temperaturabhängige Absorptionsmessungen mit dem N_2-Laser wurde die Küvette mit der Probe zunächst in einem separaten Äthanolbad temperiert, bevor sie in den Küvettenhalter der Stickstofflaserapparatur gestellt wurde. Rasches Experimentieren sicherte hier eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse. Durch elektrisches Heizen des Bades oder Kühlen mit flüssigem Stickstoff konnte derselbe Temperaturbereich wie bei den Fluoreszenzmessungen überstrichen werden.

Der Stickstofflaser diente ferner bei abgeschaltetem Absorptionsmeßlicht als Anregungslichtquelle zur Bestimmung

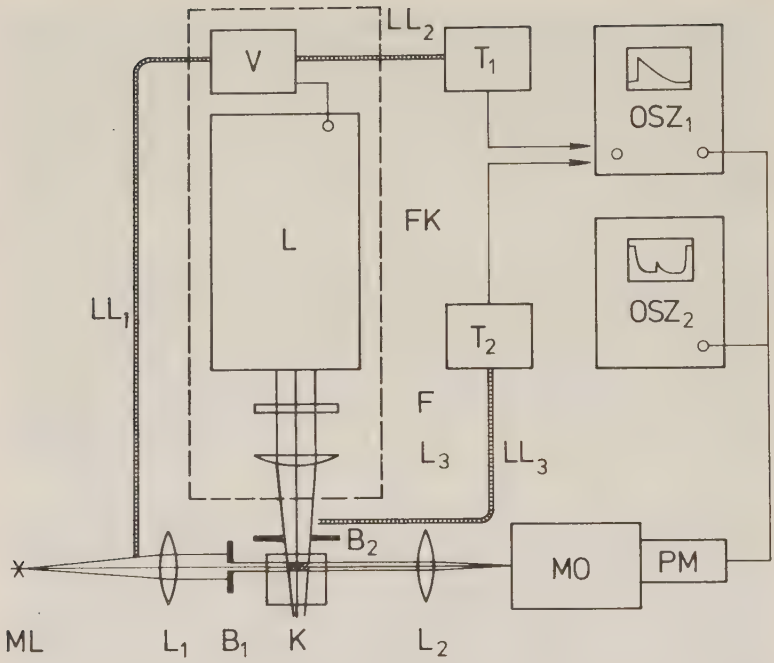


Abb. 8 Schematischer Aufbau der Stickstofflaser-Apparatur (s. Diplomarbeit H. Schomburg [18]).

B	Blende	ML	Meßlichtquelle
F	Filter	MO	Monochromator
FK	Faradayscher Käfig	OSZ	Oszillograph
K	Küvette	PM	Photomultiplier
L	Stickstofflaser	T	Triggergerät
LL	Lichtleiter	V	Verzögerungseinheit

von Fluoreszenzabklingfunktionen. Neutralglasfilter schwächten die Intensität des Laserlichtes so weit wie möglich ab, um eine Verfälschung der Abklingkurven durch zu hohe Anfangskonzentrationen an angeregten Molekülen zu vermeiden [58]. Dabei blieb man außerdem bei allen Messungen in dem Empfind-

lichkeitsbereich des Photomultipliers, der sich bei Linearitätstests als zuverlässig herausgestellt hatte. Aus den Abklingkurven konnten Abklingzeiten oberhalb 10 nsec problemlos ermittelt werden.

Sowohl für Fluoreszenz- als auch für Absorptionsmessungen wurde bezüglich der Anregungsintensität des Lasers eine Reproduzierbarkeit von 4 % bestimmt.

Zur Bestimmung kürzerer Abklingzeiten (bis etwa 3 nsec) wurde ein zweiter Stickstofflaser (Lambda Physik) mit einer Impulshalbwertsdauer von 3 nsec als Anregungslichtquelle herangezogen. Mit diesem Laser und dem in Abschnitt 3.2. beschriebenen Kryostaten erfolgte auch ein Teil der temperaturabhängigen Lebensdauermessungen.

3.4. Einzelphotonen-Zählapparatur

Fluoreszenzabklingzeiten unter 3 nsec oder von Proben geringer Quantenausbeute wurden nach einem Verfahren gemessen, das in der Kernphysik zur zeitlichen Analyse von Szintillationen entwickelt wurde [59-61] und seither in zunehmendem Maße Eingang in die optische Spektroskopie findet [62-64].

Dieser Methode liegt die Frage zugrunde, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, nach Anregung einer fluoreszenzfähigen Probe in dem Zeitintervall $(t, t + \Delta t)$ ein Emissionsereignis zu beobachten. Die Zeit t ist dabei von einem willkürlichen, aber festen Zeitpunkt aus zu zählen; Δt ist ein Zeitinkrement. Variation von t führt zu einem Zeitspektrum dieser Wahrscheinlichkeit, dessen Auswertung die Abklingkonstante der Fluoreszenz liefert.

Eine mögliche technische Anordnung zur Beantwortung obiger Frage zeigt das Blockschaltbild in Abb. 9. Es enthält die

wichtigsten Bausteine der von uns eingesetzten Einzelphotonen-Zählapparatur *).

Die Anregung der Probe geschieht durch eine Linie des Spektrums der frei laufenden Blitzlampe (Impulshalbwertsdauer ca. 2 nsec), i.a. die Stickstofflinie 337,1 nm. Die Zeitmarken, die die Zeitdifferenz t bestimmen, werden durch den Start-Photomultiplier und den Stop-Photomultiplier festgelegt. Der Start-Photomultiplier liefert im Takt der Blitzlampe einen Impuls, der hochempfindliche Stop-Photomultiplier immer dann einen, wenn ein Photon

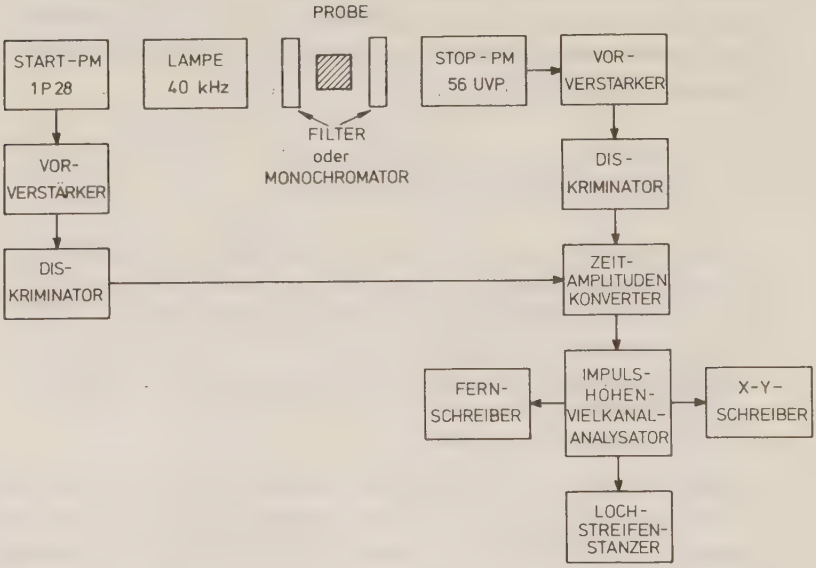


Abb. 9 Blockschaltbild der Einzelphotonen-Zählapparatur.

*) Die Apparatur wurde von Herrn Dr. H. Staerk weitgehend aus kommerziellen Komponenten (Ortec und Geoscience) aufgebaut und auf Zuverlässigkeit geprüft.

des Fluoreszenzlichtes auf seine Kathode trifft *).

Beide Signale werden über Diskriminatoren dem Zeit-Amplituden-Konverter zugeleitet, der die Zeitdifferenz t in ein Signal mit zu t proportionaler Amplitude umwandelt. Dieser Impuls wird dem Vielkanal-Impulshöhenanalysator zugeführt, in dessen Speicher im Laufe der Messung das Zeitspektrum der Emissionswahrscheinlichkeit entsteht.

Der Inhalt des Speichers kann je nach Bedarf als Liste über den Fernschreiber, als Kurve über den X-Y-Schreiber (bzw. als Histogramm über einen Punktplotter) oder als Lochstreifen - zum Weiterverarbeiten am Digitalrechner - über einen Stanzer ausgegeben werden.

Die Zeiteichung der Einzelphotonen-Zählapparatur wurde mit Hilfe einer geeichten Impulsverzögerungsleitung durch Messung des Anregungsimpulses oder mit einem Zeitkalibrator gewonnen.

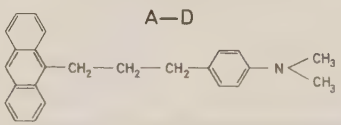
---

*) Um der Forderung nach Proportionalität zwischen der Zählrate und der Zahl der auf die Photokathode des Stop-PM treffenden Fluoreszenzphotonen zu genügen, muß in der einfachsten Anwendung des Einzelphotonenzälens das auf den Stop-PM fallende Fluoreszenzlicht so weit abgeschwächt werden, daß auf etwa 100 Anregungsimpulse nur ein registriertes Photon kommt.

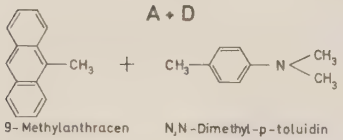
4. Experimente

4.1. Substanzen und Lösungsmittel - Probenherstellung

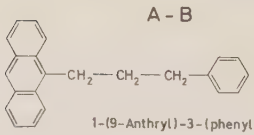
Ein Teil der in dieser Arbeit untersuchten Lösungen besitzt eine sehr kleine Fluoreszenzquantenausbeute. Deshalb genügen bereits, wie in Abschnitt 4.5. gezeigt werden wird, geringe Mengen an fluoreszierenden Fremdmolekülen oder Verunreinigungen, um das Ergebnis einer Quantenausbeute- oder Lebensdauerbestimmung um mehrere Größenordnungen zu verfälschen. Aus diesem Grund mußte bei der Reinigung der Substanzen und Lösungsmittel sowie bei der Probenherstellung mit größter Sorgfalt vorgegangen werden.



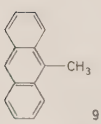
1-(9-Anthryl)-3-(p-N,N-dimethylaminophenyl)-propan



9-Methylanthracen N,N-Dimethyl-p-toluidin



1-(9-Anthryl)-3-(phenyl)-propan



9-Methylanthracen

Abb. 10 Strukturformeln der untersuchten Verbindungen

4.1.1. Substanzen

In Abb. 10 sind die Strukturformeln der untersuchten Verbindungen zusammengestellt und die verwendeten Abkürzungen für diese Moleküle angegeben.

1-(9-Anthryl)-3-(p-N,N-dimethylaminophenyl)-propan (A——D) *)

9-Acetylanthracen und 4-N,N-dimethylaminobenzaldehyd wurden in Äthanol in Gegenwart von NaOH unter Einleiten von N_2 zu 1-(9-Anthracenoyl)-2-(4-N,N-dimethylaminophenyl)-äthylen umgesetzt (Fp = 186 - 187°C aus Benzol). Das erhaltene ungesättigte Keton wurde katalytisch (5% Pd/Kohle) in Aceton hydriert. Das Reaktionsprodukt wurde durch Lösen in Äther vom Ausgangsprodukt abgetrennt und anschließend 2 x aus Äther umkristallisiert (Fp = 101 - 102° C). Das so gewonnene 1-(9-Anthracenoyl)-2-(4-N,N-dimethylaminophenyl)-äthan wurde mit $LiAlH_4/AlCl_3$ (3 : 2) in Äther reduziert und das Reaktionsprodukt durch eine Trockensäulenchromatographie (Al_2O_3 TC; Laufmittel: Cyclohexan/Essigester, 95 : 5) abgetrennt. Das 1-(9-Anthryl)-3-(4-N,N-dimethylaminophenyl)-propan hat nach zweimaligem Umkristallisieren aus CH_3OH einen Schmelzpunkt von 101 - 102° C. Alle Zwischenstufen und das Endprodukt wurden durch Aufnahme von IR- und Massenspektren überprüft. Die Werte der Elementaranalyse lagen innerhalb der Fehlergrenzen.

1-(9-Anthryl)-3-(phenyl)-propan (A——B)

Aus Benzaldehyd und 9-Acetylanthracen wurde das 1-(9-Anthracenoyl)-2-(phenyl)-äthylen (Fp = 205 - 206° C aus Äthanol), wie bei 1-(9-Anthryl)-3-(4-N,N-dimethylamino-

---

*) Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Kühnle und seinen Mitarbeitern für die Herstellung dieser und der folgenden Verbindung.

phenyl)-propan beschrieben, hergestellt. Das gesättigte Keton erhielt man ebenfalls unter den für die genannte Substanz beschriebenen Bedingungen. Das 1-(9-Anthracenoyl)-2-(phenyl)-äthan (Öl) wurde trockenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 TC; Laufmittel: Cyclohexan/Äther, 7 : 3). 1-(9-Anthryl)-3-(phenyl)-propan wurde nach Reduktion mit $LiAlH_4/AlCl_3$ (4 : 5) in Äther erhalten. Die Reinigung erfolgte durch Trockensäulenchromatographie (Al_2O_3 TC; Laufmittel: Cyclohexan/CCl_4, 1 : 1) und anschließendes Umkristallisieren (Fp = 80 °C aus Petroleumbenzin 40 - 60°). Die Zwischenstufen und das Endprodukt ergaben richtige IR- und Massenspektren sowie Elementaranalysenwerte.

9-Methylanthracen (A; EGA-Chemie) wurde in 21 Durchläufen zonengeschmolzen. Der Schmelzpunkt betrug 77 - 78,5° C.

N,N-dimethyl-p-toluidin (D) wurde nach der von D.G. Thomas und Mitarbeitern [65] angegebenen Methode hergestellt.

Chininsulfat (purum, von Fluka) wurde in der von E. Lippert und Mitarbeitern angegebenen Weise verwendet [66].

Anthracen (für Szintillationsmessungen, von Schuchardt) wurde in 70 Durchläufen zonengeschmolzen und anschließend aus sehr reinem Äthanol umkristallisiert.

4.1.2. Lösungsmittel

n-Hexan (purum, von Fluka) wurde in einer Mischsäule chromatographisch gereinigt und anschließend rektifiziert.

Methylcyclohexan (MCH; 98 - 99%, von Schuchardt) wurde destilliert, in einer Mischsäule gereinigt und rektifiziert.

Toluol (p.a., von Merck) wurde rektifiziert.

Diäthyläther (DEE; Uvasol, von Merck) und Äthanol (Uvasol,

von Merck) wurden nicht weiter behandelt.

Acetonitril (ACN; Uvasol, von Merck) wurde destilliert und rektifiziert.

Tetrahydrofuran (THF; Uvasol, von Merck) und Dimethoxyäthan (DME; purum, von Fluka) wurden unter Stickstoffatmosphäre über Kalium 2 x 1 Woche (mit dazwischenliegender Destillation) unter Rückfluß gekocht und unter Vakuum über einem Natriumspiegel und über etwas Anthracen aufbewahrt *).

0,1n Schwefelsäure wurde aus konzentrierter Schwefelsäure (Titrasol, von Merck) und bidestilliertem Wasser bereitet.

Methylmetacrylat (von Schuchardt) und 1,1-Azodiisobutyronitril wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

4.1.3. Probenherstellung **)

Mit Ausnahme der Chininsulfatlösung wurden von jeder untersuchten Lösung entgaste Proben hergestellt. Die Entgasung der Lösungen erfolgte an einer Vakuumapparatur durch 5 - 6 Zyklen "Einfrieren - Pumpen - Auftauen - Schütteln" in einem an die Küvette angeschmolzenen, kugelförmigen Vorratsbehälter bis zu einem stationären Enddruck von etwa 5×10^{-6} Torr bei eingefrorener Lösung.

Die Polymethylmetacrylat-Probe (PMMC) wurde aus Methylmetacrylat durch Versetzen mit 0,3 Gew.-% von 1,1-Azodiisobutyronitril als Polymerisationsinitiator hergestellt. In den ersten zwei Stunden nach Beginn der Polymerisation muß die Lösung entgast und abgeschmolzen sein. Hat die Probe

---

*) Für die Überlassung dieser beiden Lösungsmittel danke ich Herrn Dr. K. Zachariasse.

**) Herrn B. Frederichs möchte ich für die oft schwierige Herstellung der Meßproben danken.

nach einigen Tagen einen hochviskosen Zustand erreicht, wird sie geöffnet, auf 1 cm Schichtdicke gefräst, poliert und unter Stickstoff aufbewahrt.

4.1.4 Hergestellte und gemessene Proben

In Tabelle 3 sind die verwendeten Proben aufgeführt *). Ein Kriterium für die Auswahl der Lösungsmittel ist deren Polarität, da die in der Einführung genannten Prozesse in Abhängigkeit dieser Größe untersucht werden sollten. Die Konzentrationen lagen zwischen 2×10^{-4} M und 6×10^{-4} M. Maßgebend für diesen Konzentrationsbereich der Lösungen waren zwei gegenläufige Forderungen, die sich bei den Laserabsorptionsmessungen stellten. Einerseits möchte man eine nachweisbare Konzentration an Transienten im Meßlichtstrahl erzeugen, andererseits aus meßtechnischen Gründen ein zu starkes Absorptionsgefälle des Anregungslichtes in der Küvette vermeiden. Auf Lösungen mit hiervon abweichender Konzentration wird im Text besonders hingewiesen.

Tabelle 3 Verzeichnis der untersuchten Proben.

Moleküle	Lösungsmittel
A	n-Hexan, MCH, Toluol, DEE, DME, THF, ACN
A——B	n-Hexan, MCH, Toluol, DEE
A——D	n-Hexan, MCH, Toluol, DEE, DME, THF, ACN, PMMC
A + D	MCH, ACN

*) Mit Ausnahme der Lösungen, die als Standard bei der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten dienten.

Von allen Proben wurden sofort nach der Herstellung die Absorptions- und Fluoreszenzspektren gemessen. Um denkbare Veränderungen der Lösungen (etwa durch intensive Bestrahlung mit Anregungslicht) aufzudecken, wurden diese Messungen im Verlauf der Untersuchungen mehrmals wiederholt.

4.2. Absorptionsspektren

Die mit dem Cary 17-Spektrometer gemessenen Absorptionsspektren der Verbindung A——D in den Lösungsmitteln der Tabelle 3 weisen keine auffälligen Unterschiede in der Struktur zu denen von A + D und A——B auf. Insbesondere treten keine neuen, rotverschobenen Absorptionsbanden auf, die auf die Bildung eines Molekülkomplexes im Grundzustand [2] hinweisen könnten. Die Beobachtung, daß die Spektren von A——D und A——B gegenüber den Spektren von A zu größeren Wellenlängen verschoben sind, wird später erörtert.

In den Lösungsmitteln n-Hexan und DEE wurde die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren bestimmt. Dazu wurden die Proben langsam, bei 23° C beginnend, bis dicht über den Erstarrungspunkt des jeweiligen Lösungsmittels abgekühlt. Die Absorptionsspektren wurden während des Abkühlens alle 25° und nach neuerlichem Erwärmen nochmals bei 23° C aufgezeichnet.

In den beiden Lösungsmitteln zeigen die Absorptionsspektren stetige und reversible Veränderungen. Zu tiefen Temperaturen hin beobachtet man neben einer ausgeprägteren Schwingungsstruktur als bei Zimmertemperatur eine zunehmende Rotverschiebung der Absorptionsbanden *).

In der Abb. 11 ist das Absorptionsspektrum von A——D in DEE zwischen 320 nm und 345 nm bei drei verschiedenen Tempera-

---

*) Die Rotverschiebung beträgt für A——D in DEE zwischen 23° C und -80° C etwa 150 cm^{-1}.

turen wiedergegeben. Die Darstellung soll verdeutlichen, in wie empfindlicher Weise die optische Dichte bei einer bestimmten Wellenlänge von der Temperatur abhängen kann. Als Beispiel soll die Änderung bei 337 nm, einer bevorzugten Anregungswellenlänge bei den durchgeführten Fluoreszenzmessungen, dienen.

Zwischen 23° C und -80° C nimmt die optische Dichte um 18% von 0,66 auf 0,78 zu. Im Vergleich dazu findet man in dem Lösungsmittel n-Hexan unter den gleichen Bedingungen nur eine Änderung von weniger als 2%, da sich bei der Wellenlänge 337 nm die temperaturabhängigen Spektren schneiden.

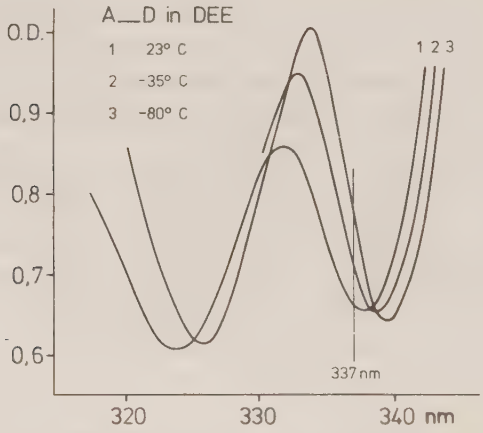


Abb. 11 Abhängigkeit der optischen Dichte von der Temperatur (A——D in DEE, $c_{A——D} = 4,5 \times 10^{-4}$ M).

Für die mittlere Änderung der optischen Dichte bei 337 nm in dem betrachteten Temperaturintervall berechnet man:

$$O.D._{337}^{DEE}/\Delta T = 1,2 \times 10^{-3}/\text{Grad}$$

$$O.D._{337}^{Hexan}/\Delta T = 1,5 \times 10^{-4}/\text{Grad}$$

Diese Werte gehen als Korrekturdaten in die Auswertung der temperaturabhängigen Fluoreszenz- und Laserabsorptionsmessungen ein.

4.3. Fluoreszenzmessungen

4.3.1. Fluoreszenzspektren

Von allen in Tabelle 3 aufgeführten Lösungen wurden die korrigierten Fluoreszenzspektren gemessen. Die verwendete Anregungswellenlänge lag im allgemeinen bei 337 nm oder 347 nm. Die Spalte von Anregungs- und Emissionsdoppelmonochromator waren auf eine Breite entsprechend 2,5 nm eingestellt. Die Registriergeschwindigkeit betrug 10 - 25 nm/min, in Ausnahmefällen 5 nm/min. Nach jeder Messung wurde die Lage der Nullinie auf Konstanz überprüft.

Um die Zuverlässigkeit der vom Spektrometer vorgenommenen spektralen Korrekturen zu sichern, wurde vor jeder umfangreicheren Meßserie das Fluoreszenzspektrum einer 5×10^{-5} molaren Lösung von Chininsulfat in 0,1 n Schwefelsäure als Fluoreszenz-Vergleichsstandard bestimmt und mit in der Literatur angegebenen, absoluten Spektren bzw. Tabellen [66-69] verglichen. Abweichungen der gemessenen von den tabellierten Spektren fielen stets in den durch die relative Meßgenauigkeit des Spektralphotometers von 5% abgesteckten Bereich.

In Abb. 12 sind die Fluoreszenzspektren von A——D in den Lösungsmitteln MCH, Toluol, DEE, THF und ACN wiedergegeben. Um die Darstellung nicht zu überladen, wurden das Spektrum in n-Hexan, das dem in MCH ähnlich ist, und das in DME, das im kurzwelligen Teil mit dem in THF zusammenfällt, nicht mit aufgenommen. Die im blauen Spektralbereich liegenden Banden rühren von der Fluoreszenz *) aus dem primär angeregten Zu-

---

*) Einer Anregung von Dr. K.-H. Grellmann folgend, bezeichnen wir zukünftig diese Fluoreszenz als Akzeptorfluoreszenz.

stand $\overset{*}{A}$——D her, wie ein Vergleich mit den Spektren von A und A——B zeigt. Die erste dieser Banden ist stark durch Reabsorption verfälscht. Die Ursache hierfür ist die Überlappung von Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum.

In allen Lösungen wurde ferner eine rotverschobene, unstrukturierte Emissionsbande gefunden, die mit großer Sicherheit dem Exciplex zugeschrieben werden kann. Eine mögliche Er-

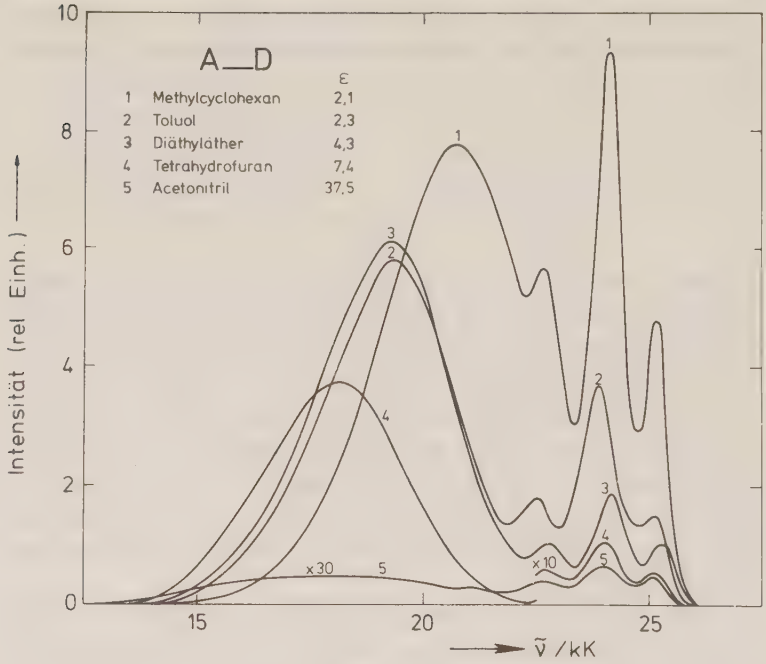


Abb. 12 Fluoreszenzspektren von A——D in den Lösungsmitteln (in Klammern die optische Dichte der Lösungen bei 337 nm): MCH (0,75), Toluol (0,95), DEE (0,72), THF (0,68) und ACN (0,82). (T = 23° C).
$c_{A——D}$ = 2,3 - 5,7 x 10^{-4} M (siehe Tabelle 5).

klärung der Bande in ACN wird in Teil 5 gegeben. - Eine Trennung der beiden Anteile der Spektren erfolgt durch Anpassung des Fluoreszenzspektrums von A oder A——B in dem betreffenden Lösungsmittel an das "Akzeptorfluoreszenzspektrum" von A——D und anschließende Subtraktion beider Spektren (Abb.13). Als Norm dient das 2. Fluoreszenzmaximum.

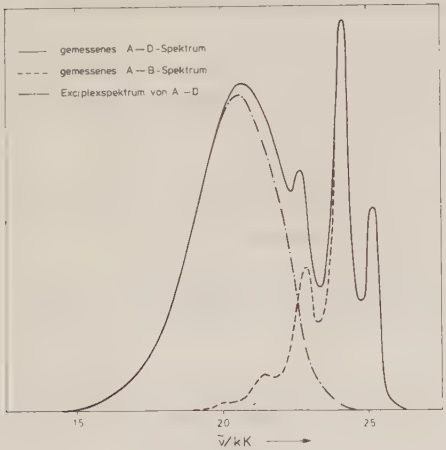


Abb. 13 Trennung der A——D-Fluoreszenzspektren in Akzeptor- und Exciplexanteil. (Lösungsmittel: MCH)

Dieses Verfahren gründet auf der Annahme, daß angepaßtes und gesuchtes Spektrum gleiche Struktur besitzen. Für die beiden ersten Banden des Fluoreszenzspektrums konnte die Richtigkeit dieser Annahme durch Vergleich der Spektren niedrigmolarer Lösungen von A——D ($c_{A——D}$ = 9 x 10^{-6} M) und A (c_A = 6 x 10^{-6} M) in MCH, bei denen die Reabsorption noch keine Rolle spielt, bestätigt werden.

4.3.2. Fluoreszenzquantenausbeuten

Definitionsgemäß [70] ist die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f einer fluoreszierenden Lösung das Verhältnis der Anzahl der in der Zeiteinheit aus einem Volumenelement der Lösung emittierten Quanten N_f und der Anzahl der in der Zeiteinheit von

diesem Volumenelement absorbierten Quanten N_a:

$$\Phi_f = N_f/N_a \qquad (20)$$

Eine Absolutbestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute *) ist nur mit erheblichem meßtechnischen Aufwand möglich. Daher wurden die Quantenausbeuten in dieser Arbeit durch Vergleich mit geeigneten Standardlösungen ermittelt. Als Standardlösungen mit genügend genau bekannter Quantenausbeute (bei 23° C gemessen) dienten

1.) Chininsulfat ($c = 5 \times 10^{-5}$ M) in 0,1 n Schwefelsäure mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von

$$\underline{\Phi_f(\text{Chininsulfat}) = 0{,}55 \pm 0{,}02} \qquad 73\text{-}75)$$

und

2.) Anthracen ($c = 10^{-5}$ M) in Äthanol mit einer Quantenausbeute von

$$\underline{\Phi_f(\text{Anthracen}) \quad = 0{,}27 \pm 0{,}01} \qquad 76\text{-}78).$$

Für Relativmessungen folgt aus (20)

$$\Phi_f^x = \frac{N_f^x}{N_f^r} \cdot \frac{N_a^r}{N_a^x} \cdot \Phi_f^r, \qquad (21)$$

wenn die Indizes "r" und "x" für die Referenzlösung bzw. die zu messende Lösung stehen. Nun ist aber - gleiche Emissionsbedingungen vorausgesetzt - der Quotient N_f^x/N_f^r gleich dem Verhältnis der Flächen unter den absoluten

---

*) Ausführliche Arbeiten über die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute stammen u.a. von F.R. Lipsett [71] und von J.N. Demas und G.A. Crosby [72].

Fluoreszenzspektren von zu untersuchender und Standardlösung, gegeben durch $N_x(\tilde{\nu})$ bzw. $N_r(\tilde{\nu})$:

$$\frac{N_f^x}{N_f^r} = \frac{\int N_x(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu}}{\int N_r(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu}} = \frac{F_x}{F_r} \qquad (22)$$

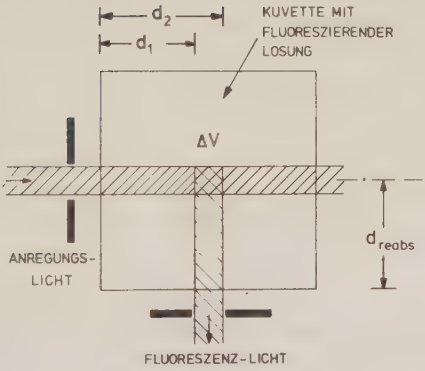


Abb. 14 Schematischer Verlauf von Anregungs- und Fluoreszenzlichtstrahl in der Küvette bei Emissionsmessungen.

Weiter gilt unter Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes auf die Anregungsgeometrie in der Küvette (Abb. 14) für die Anzahl der in dem der Beobachtung zugänglichen, fluoreszierenden Raumelement ΔV absorbierten Quanten:

$$N_a = N_o \cdot (10^{-\bar{\varepsilon} c d_1} - 10^{-\bar{\varepsilon} c d_2}), \qquad (23)$$

wobei N_o die Anzahl der pro Zeiteinheit in die Küvette eintretenden Anregungslichtquanten, d_1 und d_2 die das Volumenelement ΔV begrenzenden optischen Weglängen, c die Konzentration der Moleküle in der Lösung und $\bar{\varepsilon}$ der über die Anregungsbande gemittelte Extinktionskoeffizient ist.

Für $d_1 \approx d_2$ vereinfacht sich (23):

$$N_a \approx 2{,}303 \cdot N_o \cdot \bar{\varepsilon}c \cdot 10^{-\bar{\varepsilon}c\bar{d}} \cdot \Delta d, \qquad (24)$$

worin $\bar{d} = (d_1 + d_2)/2$ und $\Delta d = d_2 - d_1$ gesetzt wurde.

Gleiche Anregungsbedingungen voraussetzend, erhält man für das Verhältnis der von der Standardlösung und der untersuchten Lösung absorbierten Quanten den Ausdruck

$$\frac{N_a^r}{N_a^x} = \frac{(\bar{\varepsilon}c \cdot 10^{-\bar{\varepsilon}c\bar{d}})_r}{(\bar{\varepsilon}c \cdot 10^{-\bar{\varepsilon}c\bar{d}})_x}. \qquad (25)$$

Man muß ferner dem Einfluß des Brechungsindex n des Lösungsmittels auf den Raumwinkel, unter dem das Fluoreszenzlicht bei vorgegebener Anregungsgeometrie in der Probe gesehen wird, Rechnung tragen. Nach Th. Förster [79] findet man für das Verhältnis der Strahlungsquantenflüsse innerhalb und außerhalb der Küvette *)

$$\frac{N_f^{außen}}{N_f^{innen}} = \frac{n_{außen}^2}{n_{innen}^2} = \frac{1}{n^2}, \qquad (26)$$

---

*) Die Beziehung (26) gilt nur für kleine Raumwinkel und für Beobachtung normal zur brechenden Fläche. Ist die zweite Bedingung nicht erfüllt, findet man bei einem Beobachtungswinkel ϕ zur Normalen statt Gleichung (26):

$$N_f^{außen}/N_f^{innen} = \cos\phi/(n \cdot (n^2 - \sin^2\phi)^{1/2})$$

da i.a. $n_{außen} = 1$. Für n wird der mit der Natriumlinie $\lambda = 589$ nm gemessene Brechungsindex eingesetzt. Der daraus resultierende relative Fehler der Quantenausbeute beträgt maximal 1% und wird dem Gesamtfehler zugeschlagen.

Faßt man die Gleichungen (21), (22), (25) und (26) zusammen, erhält man die der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten zugrunde gelegte Beziehung

$$\Phi_f^x = \frac{F_x \cdot n_x^2 \cdot (\bar{\varepsilon} c \, 10^{-\bar{\varepsilon} c \bar{d}})_r}{F_r \cdot n_r^2 \cdot (\bar{\varepsilon} c \, 10^{-\bar{\varepsilon} c \bar{d}})_x} \cdot \Phi_f^r \, . \qquad (27)$$

Ohne einen bedeutsamen Fehler zu machen, kann man für $\bar{\varepsilon} c$ die entsprechend Abschnitt 3.1. gemessenen optischen Dichten bei der Anregungswellenlänge einsetzen.

Wenn Fluoreszenz- und Absorptionsspektren wie bei den von uns gemessenen Proben einander überdecken, kann ein Teil des Fluoreszenzlichtes absorbiert werden. Bei der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten ist daher zu untersuchen, wie groß der Einfluß der R e a b s o r p t i o n ist *).

Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit die Fluoreszenzspektren der bereits erwähnten niedrigmolaren Lösungen von A——D ($c_{A——D} = 9 \times 10^{-6}$ M) und A ($c_A = 6 \times 10^{-6}$ M) mit denen üblicher Konzentration (2×10^{-4} M $\leq c \leq 6 \times 10^{-4}$ M) verglichen. Die Auswertung der Spektren nach (27) ergab für die optisch dickeren Lösungen eine bis zu 35% niedrigere

---

*) Erste quantitative Aussagen über die Verfälschung von Fluoreszenzspektren durch Reabsorption finden sich bei J.C. Ghosh und S.B. Sengupta [80].

Fluoreszenzquantenausbeute als für die optisch dünnere Lösung. - Im folgenden wurden deshalb alle Werte der Fluoreszenzquantenausbeute auf Proben der Konzentration $c \approx 10^{-5}$ M bezogen.

Um dieses experimentelle Ergebnis zu stützen, wurde auch rechnerisch versucht, das Ausmaß der Reabsorption zu bestimmen. Wenn $N_f(\tilde{\nu})$ die Anzahl der pro Zeiteinheit aus einem Volumenelement ΔV emittierten Quanten der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ist und $\varepsilon_{ü}(\tilde{\nu})$ für den Extinktionskoeffizienten im Überlappungsbereich von Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum der untersuchten Lösung steht, beträgt die Zahl $N_f^{reabs}(\tilde{\nu})$ der nach Reabsorption in einer Schicht der Dicke d_{reabs} (vergl. Abb. 14) aus der Küvette tretenden Quanten

$$N_f^{reabs}(\tilde{\nu}) = N_f(\tilde{\nu}) \; 10^{-\varepsilon_{ü}(\tilde{\nu}) \cdot c d_{reabs}} . \qquad (28)$$

Die Funktion (28) wurde für vier gebräuchliche Konzentrationen c von A in MCH berechnet und im Bereich der ersten Fluoreszenzbande in Abb. 15 dargestellt (Kurve b bis e). Die Kurve a gehört zu dem unverfälschten Fluoreszenzspektrum der niedrigmolaren Lösung von A in MCH. Die Flächen unter den vollständigen verfälschten und unverfälschten Emissionsspektren wurden mit einem Planimeter bestimmt und mit F_{reabs} bzw. F_{wahr} bezeichnet. Ihre Werte sind zusammen mit dem relativen Fehler, den eine Nichtberücksichtigung der Reabsorption hervorruft, in Tabelle 4 aufgeführt.

Wegen der Proportionalität von F_{wahr} und Φ_f (Gleichungen (20) und (22)) gilt für den relativen Fehler dieser beiden Größen

$$\frac{F_{wahr} - F_{reabs}}{F_{wahr}} = \frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta \Phi_f}{\Phi_f} , \qquad (29)$$

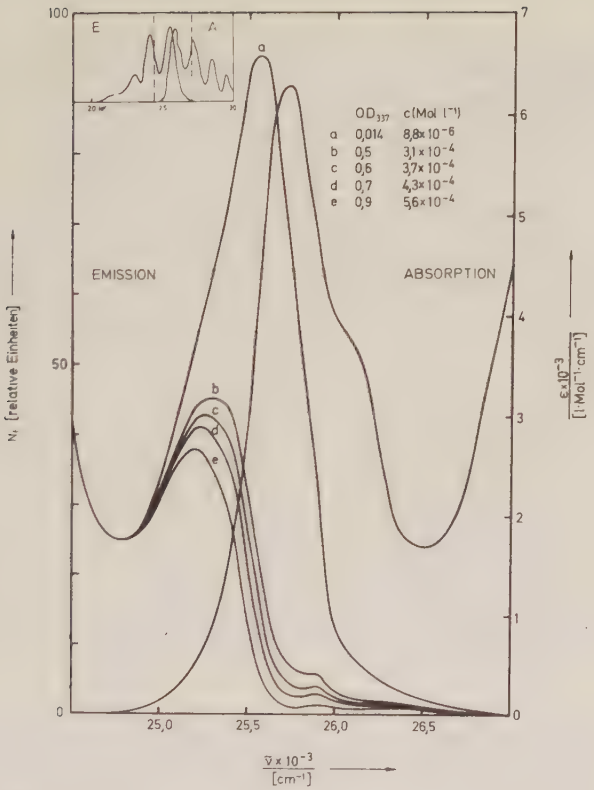


Abb. 15 Einfluß der Reabsorption auf die erste Bande des Fluoreszenzspektrums von A in MCH.
Kurve a: experimentell, Kurven b - e: berechnet.

so daß die 4. Spalte in Tabelle 4 genauso den Fehler der Fluoreszenzquantenausbeute angibt. Die berechneten Fehler bestätigen das experimentelle Ergebnis in befriedigender Weise. Die vereinfachte Anregungsgeometrie, die der Rechnung zugrunde liegt, ist vermutlich für die etwas zu kleinen, berechneten Werte verantwortlich.

Tabelle 4 Einfluß der Reabsorption auf die Flächen unter den Emissionsspektren von A in MCH in Abhängigkeit von der Konzentration c_A.

c_A (Mol/l) x 10^4	O.D.$_{337}$	F_{reabs} (rel. Einh.)	$\frac{F_{wahr} - F_{reabs}}{F_{wahr}}$
3,1	0,5	69,5	0,265
3,7	0,6	67,5	0,285
4,3	0,7	66,5	0,295
5,6	0,9	64,0	0,320
0,09	0,014	100	---

Die Rechnung zeigt, daß der relative Fehler der Fluoreszenzquantenausbeute in dem Bereich mittlerer Konzentrationen ($c = 3 \times 10^{-4}$ M bis $4,5 \times 10^{-4}$ M) nur unwesentlich steigt. In Anbetracht größerer, in die Bestimmung der Quantenausbeute eingehender Fehler wurde deshalb dieser Gang vernachlässigt.

Die Ergebnisse der Relativbestimmungen der Fluoreszenzquantenausbeute der in Tabelle 3 aufgeführten Lösungen sind für A——D und A + D in Tabelle 5, für A——B in Tabelle 6 und für A in Tabelle 7 zusammengestellt.

Jeweils in Spalte 2 ist das verwendete Lösungsmittel mit seiner Dielektrizitätskonstante ε (Spalte 3) und seinem Brechungsindex n (Spalte 4) angegeben; Spalte 5 enthält die Konzentration c der gelösten Verbindung. Die Quanten-

Tabelle 5 Ergebnisse für A——D in verschiedenen Lösungsmitteln (Dielektrizitätskonstante ε, Brechungsindex n) und A + D in MCH; Φ_f, Φ_f' = Fluoreszenzquantenausbeuten; τ und τ' = Fluoreszenzabklingzeiten; λ_{max} = Maximum der Exciplexfluoreszenz (T = 23° C).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr.	Lösungs-mittel	ε	n	$c_{A——D}$ (Mol/l)x10^4	Φ_f	τ (nsec)	Φ_f'	τ' (nsec)	λ'_{max} (nm)
1	n-Hexan	1,89	1,375	3,5	0,16	2,25	0,25	122	483
2	MCH	2,07	1,423	4,7	0,21	2,75	0,25	128	483
3	Toluol	2,34	1,496	5,7	0,09	1,5	0,20	146	512
4	DEE	4,26	1,353	4,5	0,04	0,7	0,18	173	515
5	DME	7,2	1,381	2,3	0,002	<0,5	0,06	115	560
6	THF	7,4	1,404	3,1	0,0024	<0,5	0,11	142	554
7	ACN	37,5	1,346	3,9	0,0005	<<0,5	0,0006	9	555
8	PMMC	3 - 4		3,5	0,8	12,7	-	-	-
9	A + D in MCH	2,07	1,423	3,0	0,14	2,0	0,09	100	482,5

Tabelle 6 Ergebnisse für A——B (Konzentration $c_{A——B}$) in verschiedenen Lösungsmitteln (Dielektrizitätskonstante ε und Brechungsindex n): Φ_f = Fluoreszenzquantenausbeute; τ = Fluoreszenzabklingzeit (T = 23° C).

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Lösungsmittel	ε	n	$c_{A——B}$ (Mol/l)x10^4	Φ_f	τ (nsec)
10	n-Hexan	1,89	1,375	3,2	0,41	5,6
11	MCH	2,07	1,423	3,3	0,53	6,6
12	Toluol	2,34	1,496	2,9	0,78	10,8
13	DEE	4,26	1,353	3,1	0,42	6,7

ausbeute der Monomerenfluoreszenz Φ_f findet sich in Spalte 6, die der Exciplexfluoreszenz Φ_f' (nur für A——D) in Spalte 8. Alle Quantenausbeuten wurden bei einer Temperatur von 23° C gemessen.

Für die nach Gleichung (27) bestimmten Quantenausbeuten wurde ein durch zufällige Streuung bewirkter relativer Vertrauensbereich [81] von 10 - 13% abgeschätzt. Nimmt man noch den systematischen Fehler von 5% hinzu, der aus der Unsicherheit der Quantenausbeute der Standardlösung stammt, erhöht sich das relative Vertrauensintervall auf 15 - 18%, stets auf eine statistische Sicherheit von 68% bezogen.

Als Standardlösung diente bei den Relativbestimmungen der Fluoreszenzquantenausbeute Chininsulfat in 0,1 n Schwefel-

Tabelle 7 Ergebnisse für A (Konzentration c_A) in verschiedenen Lösungsmitteln (Dielektrizitätskonstante ε und Brechungsindex n): Φ_f = Fluoreszenzquantenausbeute; τ = Fluoreszenzabklingzeit (T = 23° C).

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Lösungsmittel	ε	n	c_A (Mol/l)x10^4	Φ_f	τ (nsec)
14	n-Hexan	1,89	1,375	3,5	0,29	4,0
15	MCH	2,07	1,423	3,0	0,35	5,6
16	Toluol	2,34	1,496	2,6	0,71	10,7
17	DEE	4,26	1,353	3,6	0,29	5,2
18	DME	7,2	1,381	2,8	0,53	8,2
19	THF	7,4	1,404	2,6	0,61	9,0
20	ACN	37,5	1,346	2,9	0,50	8,3

säure. Anthracen in Äthanol, die zweite Vergleichslösung, wurde gemessen, um die Zuverlässigkeit des praktizierten Verfahrens, vor allem im Hinblick auf die planimetrische Auswertung der teilweise stark strukturierten Spektren, zu prüfen. Für Anthracen in Äthanol wurde mit Chininsulfat als Referenz der folgende Wert für die Fluoreszenzquantenausbeute gemessen:

$$\Phi_f(\text{Anthracen}) = 0{,}30 \pm 0{,}03.$$

Diese Angabe stimmt innerhalb des Fehlers gut mit den zahlreichen Literaturwerten *) überein.

*) Vergl. auch [82].

4.3.3. Temperaturabhängige Fluoreszenzmessungen

Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlichtintensität der Verbindungen A---D, A---B und A wurde mit der in Abschnitt 3.2. beschriebenen Apparatur vorzugsweise in den Lösungsmitteln n-Hexan und DEE untersucht.

Die Messungen erstreckten sich über einen Temperaturbereich von 50° C bis nahe über den Gefrierpunkt des verwendeten Lösungsmittels. Während des Abkühlens und Erwärmens der Lösungen wurden in Abständen von 5 Grad (in seltenen Fällen von 10 Grad) vollständige Fluoreszenzspektren der untersuchten Proben registriert. Der zeitliche Abstand zweier Messungen betrug etwa 5 Minuten; das Spektrum wurde in 15 - 20 Sekunden geschrieben. Die Fluoreszenzlichtintensitäten wurden aus den Maxima der Spektren abgelesen. Vorher war durch Vergleich dieser und der planimetrischen Auswertemethode bei zwei extremen Temperaturen sichergestellt worden, daß der in dem vereinfachten Auswerteverfahren begründete Fehler unter 10% liegt. In Anbetracht anderer, schwerwiegenderer Fehler (z.B. lagen keine korrigierten Spektren vor) wurde dieser Fehler vernachlässigt.

Bei tiefen Temperaturen zeigt sich in den Fluoreszenzspektren - wie schon in den Absorptionsspektren - eine ausgeprägtere Vibrationsstruktur als bei Zimmertemperatur; sie ist begleitet von leichten spektralen Verschiebungen der Fluoreszenzbanden. Signifikante spektrale Verschiebungen werden nur für die Exciplexemissionsbanden von A---D in Lösungsmitteln mittlerer bis hoher Polarität beobachtet. In DEE z.B. wandert das Maximum der Emissionsbande bei einer Temperaturerhöhung von -80° C auf +40° C von 521 nm nach 512 nm. Eine Erklärung für dieses auffällige Verhalten wird in der Diskussion der Ergebnisse gegeben.

Die Fluoreszenzlichtintensität von A in verschiedenen Lösungs-

mitteln zeigt eine Abhängigkeit von der Temperatur, die sich qualitativ mit den Ergebnissen von E.J. Bowen und J. Sahu [83] an Anthracenderivaten mit dem Substituenten in 9-Stellung deckt. Für A in Toluol - ein System, das auch von Bowen und Sahu gemessen wurde - ergibt sich sogar innerhalb der Fehlergrenzen eine quantitative Übereinstimmung beider Messungen. In allen benutzten Lösungsmitteln findet man ein monotones Ansteigen der Intensität mit sinkender Temperatur, das in eine Sättigung überzugehen scheint.

In Abb. 16 ist als Beispiel für den Verlauf der temperaturabhängigen Fluoreszenzlichtintensität I_f das Ergebnis der Messungen an A und A——B in n-Hexan dargestellt. Es wurden weder in n-Hexan noch in den anderen Lösungsmitteln auffallende Unterschiede im qualitativen Temperaturverhalten der Fluoreszenz zwischen A und A——B registriert. Bei 293° K ist in der Auftragung das Verhältnis der Intensitäten von A und A——B gleich dem der Fluoreszenzquantenausbeuten aus Tabelle 7 und 6.

Die Resultate der Messungen an A——D ebenfalls in n-Hexan gibt Abb. 17 wieder. Die Akzeptorfluoreszenzintensität I_f von A——D nimmt wie in A und A——B mit steigender Temperatur ab; allerdings in einem stärkeren Maße, da die Bildung des Exciplexes als ein den Zustand $^1\overset{*}{A}$——D desaktivierender Prozeß mit steigender Temperatur an Gewicht gewinnt. Die Intensität der Exciplexfluoreszenz I_f' hat ihren größten Wert bei hohen Temperaturen und nimmt mit fallender Temperatur ab. Dieses Verhalten ist mit der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_c der Komplexbildung zu erklären.

Abb. 18 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Fluoreszenzintensität von A und A——B in DEE. Wesentliche Unterschiede zu den Ergebnissen in n-Hexan sind nicht zu beobachten. Als Beispiel für die Proben in mittel- bis hoch-

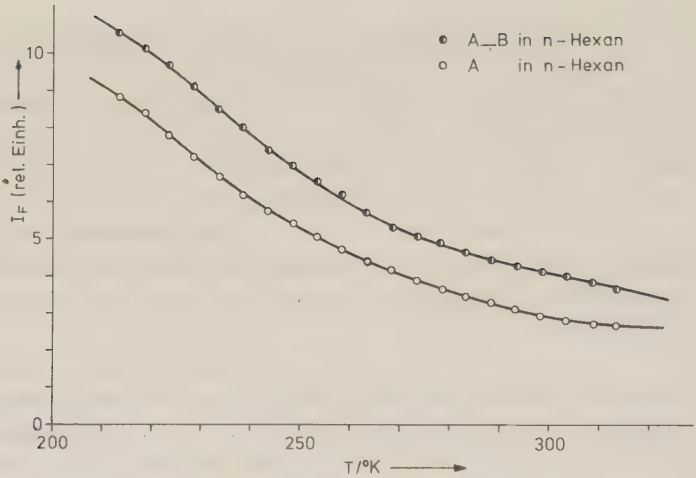


Abb. 16 Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlichtintensität I_f von A (c_A = 3,5 x 10^{-4} M) und A——B ($c_{A——B}$ = 3,2 x 10^{-4} M) in n-Hexan.

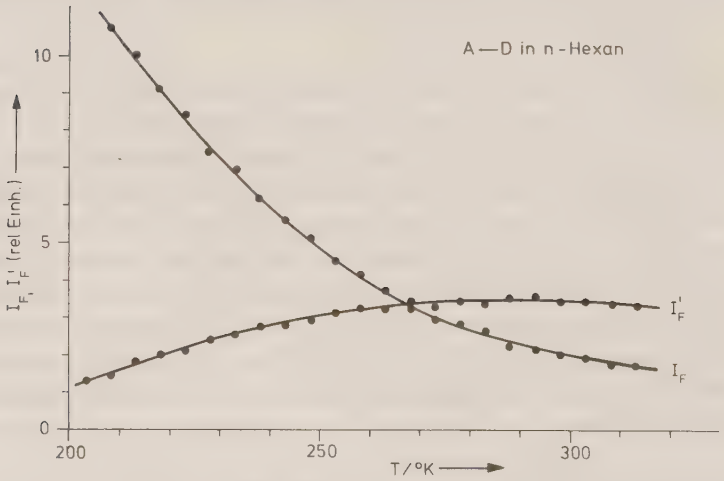


Abb. 17 Temperaturabhängigkeit der Intensität der Akzeptor- und Exciplexfluoreszenz, I_f bzw. I'_f, von A——D ($c_{A——D}$ = 3,5 x 10^{-4} M) in n-Hexan.

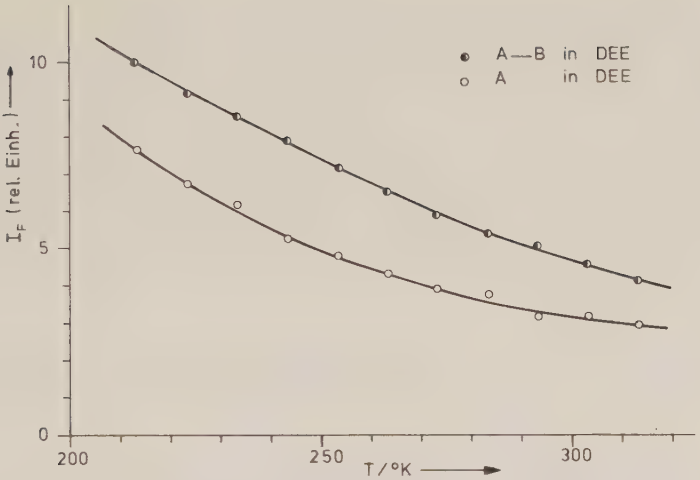


Abb. 18 Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlichtintensität I_f von A (c_A = 3,6 x 10^{-4} M) und A——B ($c_{A——B}$ = 3,1 x 10^{-4} M) in DEE.

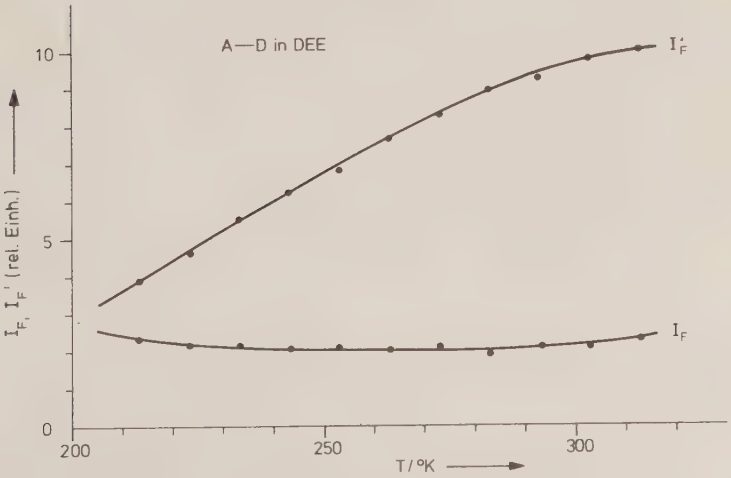


Abb. 19 Temperaturabhängigkeit der Intensität der Akzeptor- und der Exciplexfluoreszenz, I_f bzw. I_f', von A——D ($c_{A——D}$ = 3,5 x 10^{-4} M) in DEE.

polaren Lösungsmitteln möge der temperaturabhängige Verlauf der Fluoreszenzintensitäten von A——D in DEE stehen. Während die Intensität der Exciplexfluoreszenz I_f' den von n-Hexan her bekannten Verlauf aufweist, hängt die Akzeptorfluoreszenz zwischen 210° K und 320° K kaum von der Temperatur ab (Abb. 19). Die Meßgenauigkeit reicht nicht aus, um eine Aussage darüber zu machen, ob die Fluoreszenzintensität ein flaches Minimum durchläuft. Die Ergebnisse an A——D in DME, THF und ACN deuten darauf hin; denn dort ist eine ausgeprägte Senke vorhanden.

Man kann die Ergebnisse der temperaturabhängigen Fluoreszenzmessungen zusammenfassen:

1.) Die Fluoreszenzintensität I_f von A und A——B nimmt in allen verwendeten Lösungsmitteln in bekannter Weise mit steigender Temperatur ab [83].

2.) Die Exciplexfluoreszenz I_f' von A——D wird in allen Lösungsmitteln mit wachsender Temperatur wegen des Ansteigens von k_c mit der Temperatur erwartungsgemäß intensiver.

3.) Die Intensität der Akzeptorfluoreszenz I_f von A——D zeigt in den benutzten Lösungsmitteln eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Temperatur: In den niedrigpolaren Lösungsmitteln n-Hexan, MCH und Toluol verhält sich A——D diesbezüglich wie A und A——B. In den Lösungsmitteln mittlerer bis hoher Polarität (DEE, DME, THF und insbesondere auch ACN) bleibt die Intensität entweder nahezu konstant oder geht durch ein flaches Minimum.

In Abb. 20 ist das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten I_f' und I_f, der Exciplex- und der Akzeptorfluoreszenzintensität, gegen die reziproke Temperatur 1/T dargestellt. Diese Auftragung wird später benötigt, um eine Aussage über die Geschwindigkeitskonstanten der Komplexbildung und -dissoziation zu machen.

An dieser Stelle sei bereits auf den charakteristischen Verlauf aller Kurven bei tiefen Temperaturen hingewiesen. Die Geraden,

die man erhält, deuten an, daß k_c, die Geschwindigkeitskonstante der Komplexbildung, einer Arrhenius-Gleichung folgt:

$$k_c = k_c^o \, e^{-\Delta E/kT},$$

wobei ΔE eine Aktivierungsenergie ist, die sich aus der Steigung der Geraden des Tieftemperaturbereiches ablesen läßt, und k_c^o ein vorexponentieller Faktor.

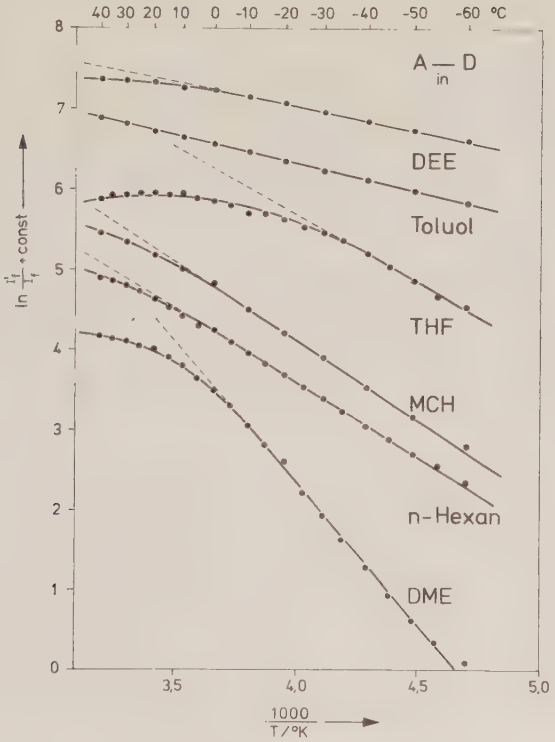


Abb. 20 Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Fluoreszenzintensitäten I_f' und I_f von A——D in den Lösungsmitteln n-Hexan, MCH, Toluol, DEE, DME und THF.

Abszisse: 1/T Ordinate: $\ln(I_f'/I_f)$ + const

4.4. Fluoreszenzabklingzeiten

4.4.1. Einleitung

Neben den Fluoreszenzspektren und -quantenausbeuten kann die Messung der Abklingzeit τ der Akzeptor- bzw. Monomerenfluoreszenz und der Abklingzeit τ' der Exciplexfluoreszenz wichtige Hinweise auf das Verhalten der angeregten Moleküle geben. In diesem Zusammenhang gilt es, zwei besonders wichtige Fragen zu beantworten, die A——D betreffen:

1.) Nimmt τ mit steigender Lösungsmittelpolarität in gleichem, über fast zwei Größenordnungen gehendem Maße ab wie die Fluoreszenzquantenausbeute?

2.) In welcher Weise hängt τ' von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ab?

Mit dem Stickstofflaser als Anregungslichtquelle und der in Abschnitt 3.4. vorgestellten Einzelphotonen-Zählapparatur wurde an allen hergestellten Proben das Abklingen der Fluoreszenz, teilweise in Abhängigkeit von der Temperatur, untersucht.

Wie in der Einführung gezeigt wurde, kann man in einem System, das zur Bildung eines Komplexes im angeregten Zustand fähig ist, keine einfache exponentielle Funktion für das Abklingen der Akzeptorfluoreszenz erwarten. Nur unter der Voraussetzung, daß die Dissoziation des Komplexes zu vernachlässigen ist, wenn also $k_c' << k_c$, geht die den allgemeinen zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz beschreibende Beziehung (8a) in den rein exponentiellen Ausdruck

$$\rho(t) = e^{-kt} \qquad (30a)$$

über.
Für die Exciplexfluoreszenz erhält man mit $k_c' << k_c$ aus der Gleichung (8b) die folgende Zeitfunktion

$$\rho'(t) = \frac{k_c}{k - k'} \left(e^{-k't} - e^{-kt}\right), \qquad (30b)$$

die ein Maximum bei

$$t_{max} = \frac{1}{k - k'} \ln \frac{k}{k'} \qquad (31)$$

hat. - Für die Analyse der Abklingfunktion (30b) ist die Frage zu klären, wieviel der 1. und 2. exponentielle Term zum Gesamtwert der Funktion beitragen. Da für die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle stets $k' \approx 10^7\ sec^{-1}$ und $k \geq 50\ k'$, findet man, daß der Anteil des 2. Terms in (30b) nach spätestens 13 nsec auf 1% des Gesamtwertes gesunken ist. Das bedeutet, daß danach die Exciplexfluoreszenz in guter Näherung mit k' exponentiell abklingt und somit einer einfachen Auswertung nach $\tau' = 1/k'$ zugänglich ist.

In vorstehender Betrachtung wurde idealisierend davon ausgegangen, daß die Anregung der Moleküle durch einen δ-Impuls geschieht. Im Experiment hat man es jedoch stets mit Anregungsimpulsen endlicher Dauer zu tun. Die Wahl des Auswerteverfahrens hängt dann von der Frage ab, ob die zu bestimmende Abklingzeit groß oder klein gegen die Halbwertszeit des Anregungsimpulses ist.

4.4.2. Bestimmung langer Abklingzeiten

Wenn die zu ermittelnde Fluoreszenzabklingzeit lang ist im Vergleich zu der Halbwertsdauer und der mittleren Abklingzeit des Anregungssignals, kann die Auswertung der Fluoreszenzabklingkurven in einfacher Weise erfolgen, indem man die Funktionswerte logarithmisch gegen die Zeit aufträgt

und aus der Steigung der resultierenden Geraden die Abklingzeit abliest. So wurden die Abklingzeiten der Exciplexfluoreszenz von A——D in allen verwendeten Lösungsmitteln sowie der Fluoreszenz von A in allen und von A——B in einigen ausgewählten Lösungsmitteln gewonnen.

Die Abklingfunktionen der Exciplexfluoreszenz wurden - außer in ACN - nach Anregung der Probe mit dem Stickstofflaser (Halbwertsdauer: 8 nsec) mit einem breitbandigen Oszillographen registriert, auf Polaroidfilm festgehalten und manuell ausgewertet. Die Werte für τ' liegen, ohne eine Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität erkennen zu lassen, zwischen 115 nsec und 173 nsec; sie sind in Tabelle 5, Spalte 9 aufgeführt. Es handelt sich bei diesen Angaben um Mittelwerte aus durchschnittlich 10 Messungen, die im Maximum der Exciplexfluoreszenz (Tabelle 5, Spalte 10) gemacht wurden. Für den relativen Vertrauensbereich wurden 4% berechnet. - Die Exciplexlebensdauer von A——D in ACN wurde wegen der sehr kleinen Fluoreszenzquantenausbeute dieser Lösung mit der empfindlicheren Einzelphotonen-Zählapparatur bestimmt. Es ergab sich, bei 500 nm gemessen, eine Abklingzeit von nur 9 nsec. Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß die Abklingzeit der Exciplexfluoreszenz von A——D doch von der Lösungsmittelpolarität abhängt. Im Gegensatz zu dem vergleichbaren getrennten System Anthracen + Diäthylanilin [16] macht sich diese Abhängigkeit erst in hochpolaren Lösungsmitteln wie ACN bemerkbar [14].

Wenn man die Exciplexlebensdauer wie in diesen Untersuchungen durch Anregung von A——D mit einem gepulsten Laser bestimmt, besteht die Gefahr der Verzerrung der Emissionsabklingfunktionen infolge Reabsorption des Fluoreszenzlichtes durch Intermediärprodukte, die mit τ' entstehen oder verschwinden (z.B. Moleküle im Triplettzustand oder im CT-Zustand) [84].

Um den Einfluß dieses Effektes zu ermitteln, wurden im Fall

von A——D in Toluol Abklingkurven zwischen 400 nm und 600 nm in Schritten von 10 nm gewonnen. Die Auswertung ergab für die τ'-Werte eine Streuung, die innerhalb der experimentellen Unsicherheit lag. Eine Verfälschung der Exciplexlebensdauern liegt also nicht vor.

Die Abklingzeiten der Fluoreszenz von A und A——B wurden ausschließlich mit der Einzelphotonen-Zählapparatur (Halbwertsdauer der Anregungblitze : etwa 2 nsec) gemessen. Das Ergebnis einer solchen Messung (in Abb. 21 z.B. an A in MCH), das Zeitspektrum der Emissionswahrscheinlichkeit, besteht aus 256 Werten, entsprechend der Anzahl der im Vielkanalanalysator genutzten Kanäle. Die Auswertung geschieht zweckmäßig mit einem Digitalrechner nach den Methoden der Ausgleichsrechnung, da die Meßwerte stets auf Lochstreifen ausgestanzt vorliegen. Als obere Grenze für den relativen Fehler der so bestimmten Abklingzeiten läßt sich 5% angeben.

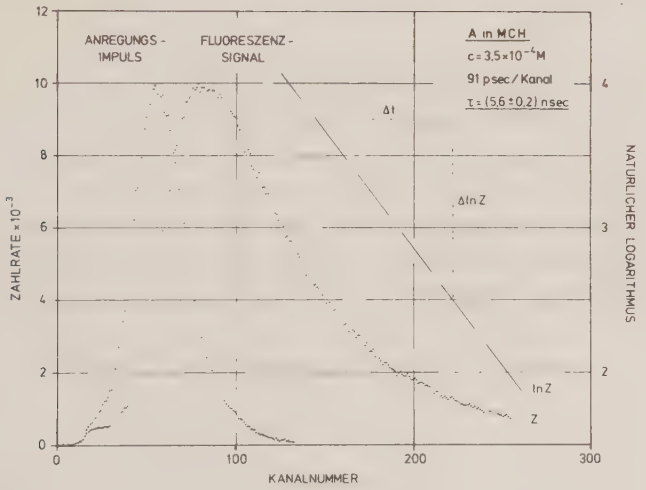


Abb. 21 Abklingfunktion der Fluoreszenz von A in MCH (c_A = 3 x 10^{-4} M), gemessen mit der Einzelphotonen-Zählapparatur (0,091 nsec/Kanal).
τ = (5,6 ± 0,2)nsec

Die Fluoreszenzabklingzeiten von A und A——B sind in Spalte 7 der Tabellen 6 und 7 aufgeführt; sie liegen zwischen 4 nsec und 10,8 nsec. Für die Desaktivierungskonstante $k_f = \Phi_f/\tau$ findet man in guter Übereinstimmung für alle Lösungsmittel einen mittleren Wert von $6{,}8 \times 10^7\ sec^{-1}$.

4.4.3. Bestimmung kurzer Abklingzeiten

Für Abklingzeiten, die klein gegen die Halbwertsdauer des Anregungsimpulses sind, wird der zeitliche Verlauf der Fluoreszenz nicht nur durch das Abklingverhalten der fluoreszierenden Moleküle charakterisiert, sondern auch durch die Zeitfunktion des Anregungsimpulses.

Das Fluoreszenzsignal f(t) am Ort der Küvette ist in diesem Fall das Ergebnis einer Faltung von wahrer Anregungsfunktion w(t) und der Fluoreszenzabklingfunktion e(t), die man auf die Anregung mit einem δ-Impuls als Antwort erhielte:

$$f(t) = \int_0^t w(t-t')\ e(t')\ dt' \quad *) \qquad (32)$$

Ist die Meßapparatur ein lineares Übertragungssystem, wird die Funktion f(t) bei der Messung nochmals mit der Apparatefunktion p(t) gefaltet, die gleichermaßen optische und elektronische Einflüsse einschließt. Die resultierende und auch registrierte Funktion r(t) ist

$$r(t) = \int_0^t f(t-t')\ p(t')\ dt' \qquad (33)$$

---

*) Man kann sich die Funktion f(t) als Superposition von einer Reihe von Fluoreszenzabklingfunktionen entstanden denken, die von der in eine Folge von δ-Impulsen zerlegten Anregungsfunktion w(t) herrühren.

oder

$$r(t) = \int_0^t p(t-t') \int_0^{t'} w(t'-t'') \, e(t'') \, dt'' \, dt'. \qquad (34)$$

In Abb. 22 ist die Verknüpfung der eingeführten Zeitfunktionen schematisch dargestellt. Küvette und Meßapparatur sind als lineare Systeme zu verstehen, deren Verhalten durch die Gewichtsfunktion e(t) bzw. p(t) gekennzeichnet ist.

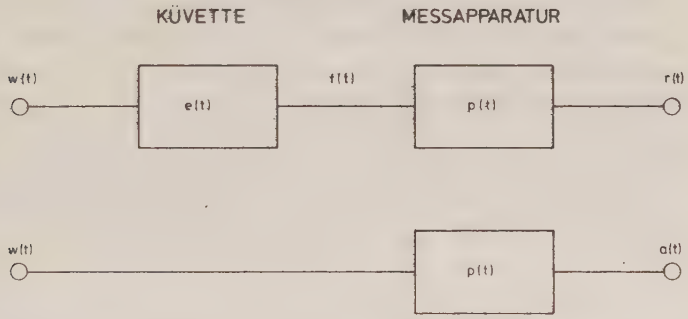


Abb. 22 Schematische Darstellung zur Verknüpfung der Zeitfunktionen w(t), e(t), f(t), p(t), r(t) und a(t).

Das wenig übersichtliche Doppelintegral (34) gewinnt an Klarheit, wenn man die darin enthaltenen Zeitfunktionen in den Frequenzbereich transformiert. In der Frequenzdomäne nämlich wird das Faltungsintegral der Zeitfunktionen durch das Produkt der Transformierten ersetzt [85]. Wenn wir mit $F(\omega)$, $W(\omega)$, $E(\omega)$, $R(\omega)$ und $P(\omega)$ die zu f(t), w(t), e(t), r(t) und p(t) gehörigen Frequenzfunktionen bezeichnen, wird aus (34)

$$R(\omega) = P(\omega) \cdot \left[W(\omega) \cdot E(\omega) \right]. \qquad (35a)$$

Da für Produkte dieser Art das assoziative Gesetz gilt, kann man auch schreiben

$$R(\omega) = \left[P(\omega) \cdot W(\omega) \right] \cdot E(\omega). \qquad (35b)$$

Aus Gleichung (35b) läßt sich ein für die praktische Auswertung des Integrals (34) nach der gesuchten Funktion e(t) wichtiges Resultat ablesen. Da man die Reihenfolge der Faltungen in (34) vertauschen kann, ist es nicht mehr notwendig, den wahren Anregungsimpuls w(t) und die Apparatefunktion p(t) zu kennen, um e(t) zu bestimmen. Es genügt vielmehr die Kenntnis des durch die Meßapparatur verformten Anregungssignals.

Wenn wir die verfälschte Anregungsfunktion mit a(t) und A(ω) bezeichnen, lassen sich die Gleichungen (34) und (35b) in die fortan benutzte Gestalt bringen:

$$r(t) = \int_0^t a(t-t')\, e(t')\, dt' \qquad (36)$$

und

$$R(\omega) = A(\omega) \cdot E(\omega) \,. \qquad (37)$$

Im folgenden soll eine kurze Übersicht über die in dieser Arbeit benutzten Methoden zur Bestimmung der Funktion e(t) gegeben werden.

Wenn man keine Voraussetzungen über die Form von e(t) macht, bieten sich alle Methoden an, die eine direkte Auflösung der Integralgleichung (36) [86-88] oder des Produktes (37) [85,89-92] anstreben. - Ein drittes analytisches Verfahren, das wir benutzen, ersetzt das Integral (36)

durch die Summe

$$r_k = \sum_{j=1}^{k} a_{k-j+1}\, e_j\, \Delta t \qquad (k = 1,2,\ldots,n), \qquad (38)$$

aus der sich nach Umformung sukzessive die gesuchten e_k berechnen lassen:

$$e_k = \frac{1}{a_1}\left(\frac{r_k}{\Delta t} - \sum_{j=1}^{k-1} a_{k-j+1}\, e_j\right) \quad (k = 1,2,\ldots,n) \qquad (39)$$

Diese Methode zur Bestimmung der Funktion e(t) erscheint umso geeigneter, als die Funktionen a(t) und r(t) mit der Einzelphotonen-Zählapparatur gemessen wurden und daher in Form diskreter Werte $a_1, a_2, \ldots, a_n$ und $r_1, r_2, \ldots, r_n$ vorliegen.

Testrechnungen, in denen den vorgegebenen Werten für a_k und r_k $(k = 1,2,\ldots,n)$ ein Rauschen überlagert wurde (im Rechner durch Pseudozufallszahlen simuliert), erwiesen leider die Unzulänglichkeit des Verfahrens *). Stets führte die Rechnung zu Werten für e_k, die stark um die erwartete Funktion e(t) oszillierten, und zwar je stärker, je höher die Laufzahl k war. Die Ursache für dieses, auch von anderen Autoren [93-95] beobachtete Verhalten, liegt vermutlich in der Summierung der vorangegangenen Einzelfehler für e_k.

---

*) Das Vorliegen verrauschter Signale ist auch einer der Gründe, warum einer anderen analytischen Methode, nämlich der Auflösung der Gleichung (37) nach der Funktion $E(\omega) = R(\omega)/A(\omega)$ und anschließender Rücktransformation von $E(\omega)$ in den Zeitbereich, trotz ihrer Einfachheit kein allgemeiner Erfolg beschieden ist [95].

Da die entwickelte Rechenvorschrift für e_k außerdem empfindlich auf zeitliche Verschiebungen der a_k und r_k zueinander reagiert, wurde der begonnene Weg nicht weiter verfolgt.

Das zweite benutzte Verfahren zur Bestimmung der Fluoreszenzabklingfunktion e(t) geht von der Annahme aus, daß e(t) eine rein exponentielle Funktion ist: $e(t) = e^{-t/\tau}$. Mit dieser Funktion und der gemessenen Anregungsfunktion a(t) wird die Funktion r(t) durch numerische Integration (Simpsonsche Regel) nach (36) bestimmt. Dabei wird die Abklingzeit τ so lange variiert, bis r(t) innerhalb eines vorgegebenen Fehlermaßes mit dem unter gleichen experimentellen Bedingungen wie a(t) gemessenen Fluoreszenzsignal zusammenfällt.

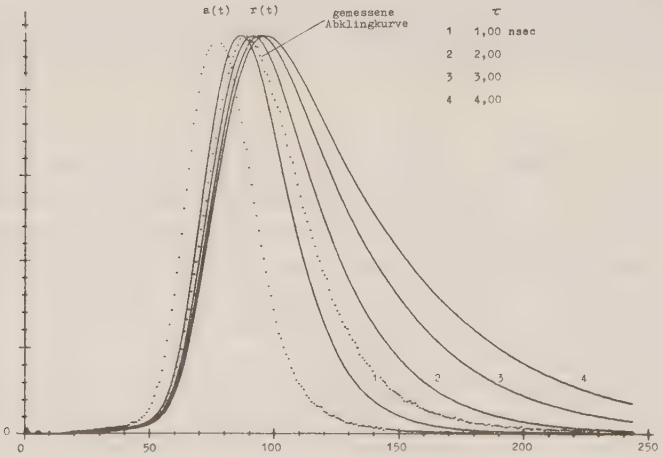


Abb. 23 Katalog berechneter Fluoreszenzabklingkurven r(t) zur groben Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeit von A——D in Toluol.
Vorgegeben: a(t) gemessenes Anregungssignal,
$e(t) = e^{-t/\tau}$ Fluoreszenzabklingfkt.
Parameter: τ = 1; 2; 3 und 4 nsec
Ordinate: linearer Maßstab
Abszisse: Kanalnummer (0,0785 nsec/Kanal)
Auswertung: 1 nsec $< \tau <$ 2 nsec

In der Praxis der Auswertung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Anpassung des berechneten an das gemessene Fluoreszenzsignal statt mit dem Digitalrechner visuell vorzunehmen. Dazu wird für ein günstig gewähltes Intervall von τ eine Schar der Funktionen r(t) mit dem Digitalrechner berechnet und, im Maximum normiert, über ein Sichtgerät mit Kopiereinheit graphisch dargestellt. Mit diesem Katalog [61,96] ist dann das gemessene und in demselben Maßstab aufgetragene Fluoreszenzsignal zu vergleichen. Abb. 23 zeigt als Beispiel den Kurvenkatalog, der benutzt wurde, um die Fluoreszenzabklingzeit von A——D in Toluol grob

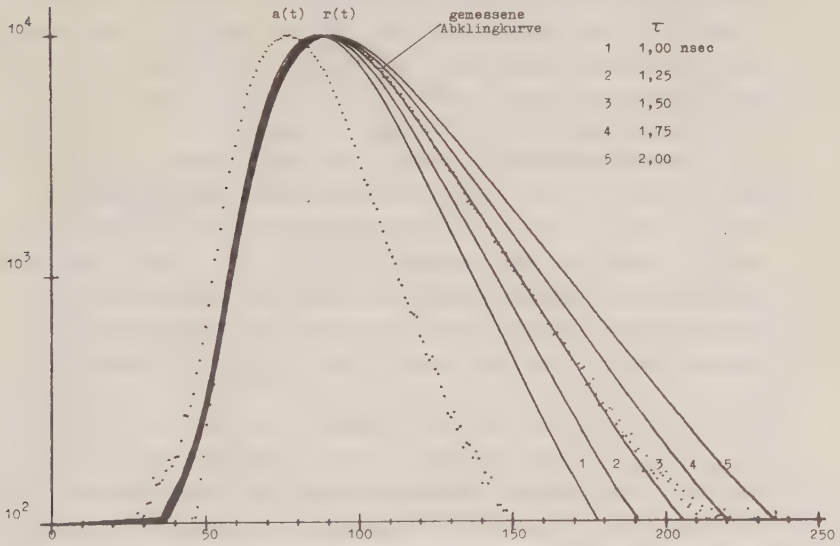


Abb. 24 Katalog berechneter Fluoreszenzabklingkurven r(t) zur genauen Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeit von A——D in Toluol.

Vorgegeben: a(t) gemessenes Anregungssignal,
$e(t) = e^{-t/\tau}$ Fluoreszenzabklingfkt.

Parameter: τ = 1,00; 1,25; 1,50; 1,75; 2,00 nsec

Ordinate: logarithmischer Maßstab

Abszisse: Kanalnummer (0,0785 nsec/Kanal)

Auswertung: $\tau = (1{,}5 \pm 0{,}15)$ nsec

einzuschachteln. Der genaue Wert wurde aus einer Schar dichter liegender, logarithmisch aufgetragener Kurven gewonnen (Abb. 24). - Nach dieser Methode konnten Abklingzeiten bis hinunter zu 0,5 nsec ermittelt werden. Der Fehler der bestimmten Fluoreszenzabklingzeiten beträgt etwa $\pm$ 0,15 nsec, wobei die positive Angabe eher zu groß als zu klein ist. Diese Abschätzung berücksichtigt sowohl die in der Meßmethode, als auch die in dem Auswerteverfahren liegenden Fehlerquellen.

Die Ergebnisse der Messungen an A——D finden sich in Tabelle 5, Spalte 7. Es fällt auf, daß die Abklingzeiten mit steigender Lösungsmittelpolarität erheblich abnehmen. Im Bereich mittlerer Polarität ($\varepsilon \approx 7$, z.B. in DME und THF) kommen sie schließlich in eine Größenordnung, die eine Auswertung der Fluoreszenzsignale unmöglich macht, da sich das Fluoreszenzsignal nur wenig von dem Anregungsimpuls abhebt. Die in der Tabelle angegebenen Werte $<$ 0,5 nsec sollen diesen Befund andeuten. Für A——D in ACN findet man sogar völlige Übereinstimmung beider Signale, so daß man auf eine Abklingzeit weit unterhalb der auswertbaren Grenze von 0,5 nsec schließen muß ($\tau_{ACN} \ll$ 0,5 nsec).

Bis einschließlich DEE kann leicht gezeigt werden, daß die Fluoreszenzquantenausbeute und die Fluoreszenzabklingzeit von A——D in gleichem Maße (bezogen auf A oder A——B) mit der Lösungsmittelpolarität abnehmen. Die Größenordnung der Abklingzeiten in DME, THF und ACN läßt jedoch vermuten, daß auch hier eine dynamische Löschung der Akzeptorfluoreszenz stattfindet. Für die Desaktivierungskonstante der Akzeptorfluoreszenz k_f ermittelt man Werte zwischen 5,9 x 10^7 sec^{-1} und 7,8 x 10^7 sec^{-1}. In Anbetracht des Fehlers von Quantenausbeute und Abklingzeit darf man von einer guten Übereinstimmung mit den Werten für A und A——B sprechen.

Zu völlig anderen Abklingzeiten kommen N. Mataga und Mitarbeiter [14] bei ihren Messungen an A——D. Die von Mataga

angegebenen Abklingzeiten der Akzeptorfluoreszenz von A——D liegen ausnahmslos zwischen 5 und 10 nsec, ohne dabei die geringste Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität zu zeigen. Eine mögliche Erklärung dieser Diskrepanz zwischen Matagas und eigenen Werten soll in Abschnitt 4.5. gegeben werden.

4.4.4. Temperaturabhängige Messungen der Abklingzeit

Zusätzlich zu den Messungen der Fluoreszenzabklingzeiten von A, A——B und A——D bei Zimmertemperatur wurden in den Lösungsmitteln n-Hexan und DEE Messungen zwischen -60° C und $+40^{\circ}$ C durchgeführt *). Bei Kenntnis der Temperaturfunktionen von Fluoreszenzquantenausbeute und Triplettausbeute bilden diese Untersuchungen die Grundlage, auf der eine Aussage über das Temperaturverhalten der Geschwindigkeitskonstanten k_f, k_{isc} und k_c aus den Reaktionsschemata der Abb. 1 und 2 möglich wird.

In Abb. 25 ist die Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit der Monomerenfluoreszenz von A, A——B und A——D in n-Hexan dargestellt. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den Messungen von R.G. Bennett und P.J. McCartin [97] an A in Äthanol ergibt für A völlige Übereinstimmung der Resultate. Der von Bennett und McCartin für sinkende Tamperaturen nachgewiesene asymptotische Verlauf der Abklingzeit findet sich in den vorliegenden Ergebnissen nur angedeutet. Es ist jedoch zu vermuten, daß auch hier die Abklingzeiten von A, A——B und A——D mit abnehmender Temperatur gegen die jeweilige natürliche Fluoreszenzabklingzeit

---

*) Als Anregungslichtquelle diente einer der Stickstofflaser (vergl. Abschnitt 3.3.2.). Die zu untersuchende Lösung wurde in einem Äthanolbad temperiert und alle 10 Grad gemessen.

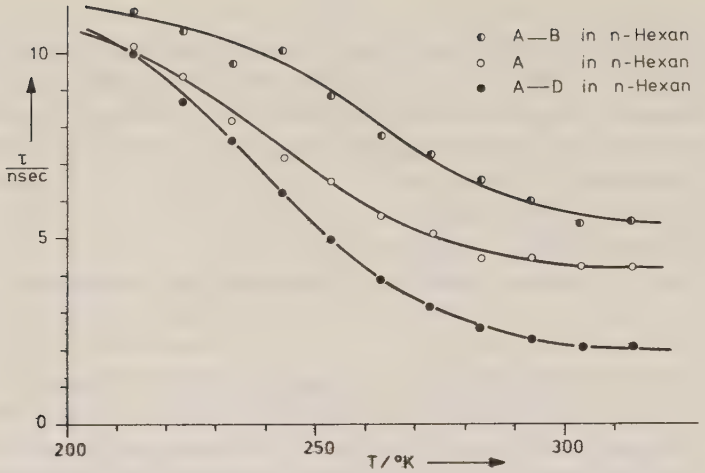


Abb. 25 Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit der Monomerenfluoreszenz von A (3,5 x 10^{-4} M), A——B (3,2 x 10^{-4} M) und A——D (3,5 x 10^{-4} M) in dem Lösungsmittel n-Hexan.

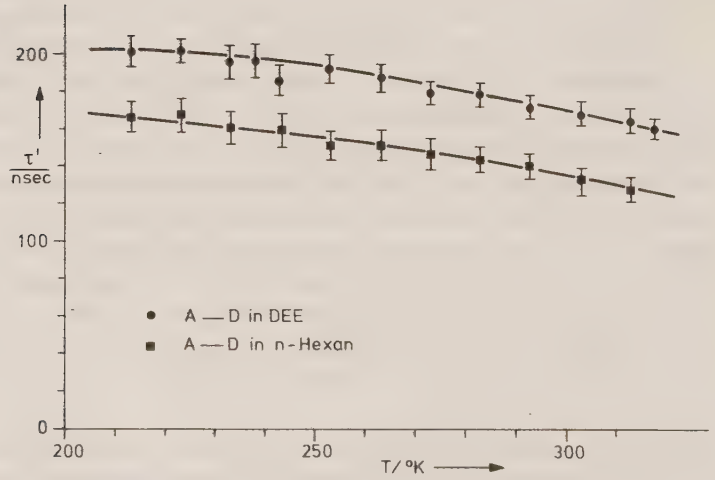


Abb. 26 Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit der Exciplexfluoreszenz von A——D in n-Hexan (3,5 x 10^{-4} M) und DEE (4,5 x 10^{-4} M).

$1/k_f$ *) laufen, da die thermische Besetzung des Triplettzustandes [24] und - in A——D - die Bildung des Charge-Transfer-Komplexes bei tiefen Temperaturen immer mehr an Bedeutung verlieren. Schließlich bestimmt nur noch k_f die Lebensdauer der primär angeregten Moleküle.

Ein Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstante k_f wurde in n-Hexan nicht festgestellt.

Für A——D wurde ferner in n-Hexan und DEE die Temperaturfunktion der Abklingzeit der Exciplexfluoreszenz bestimmt (Abb. 26). In beiden Lösungsmitteln wird ein leichter Anstieg der Abklingzeit mit fallender Temperatur beobachtet, der zu einem Teil mit der Abnahme der die Dissoziation des CT-Komplexes bestimmenden Konstante k_c' erklärt werden kann.

---

*) Nach $k_f = \Phi_f/\tau$ berechnet man aus den bei 23° C gemessenen Werten für Φ_f und τ für das Lösungsmittel n-Hexan:

$$k_f(A) = 72{,}0 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_f(A——B) = 73{,}5 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_f(A——D) = 72{,}5 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$$

4.5. Vergleich eigener Ergebnisse mit denen von N. Mataga und Mitarbeitern

Es wurde bereits oben darauf hingewiesen, daß Werte für die Quantenausbeute und Abklingzeit der Akzeptorfluoreszenz, die von N. Mataga und Mitarbeitern [14] an A——D gemessen wurden, in starkem Widerspruch zu den Ergebnissen dieser Arbeit stehen. Im folgenden soll versucht werden, eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz zu geben.

In Tabelle 8 sind vergleichbare Ergebnisse für die vier gemeinsam benutzten Lösungsmittel n-Hexan, DEE, THF und ACN (nach steigender Polarität geordnet) zusammengestellt. Während die Fluoreszenzquantenausbeuten (die auf den Wert für n-Hexan normiert sind, um sie leichter vergleichen zu können) bis einschließlich DEE übereinstimmen, treten für THF und ACN erhebliche Abweichungen auf. In THF findet Mataga

Tabelle 8 Vergleich der in dieser Arbeit und der von N. Mataga und Mitarbeitern an A——D gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten und -abklingzeiten.

Lösungsmittel	Φ_f (rel. Einh.)		τ (nsec)		
	A——D a)	A——D b)	A——D a)	A——D b)	A a)
n-Hexan	1,0	1,0	2,25	5,5	4,0
DEE	0,25	0,24	0,7	6	5,2
THF	0,015	0,03	$<0,5$	10	9,0
ACN	0,003	0,05	$\ll 0,5$	10	8,3

a) diese Arbeit b) Mataga und Mitarbeiter [14]

eine um einen Faktor 2, in ACN sogar eine um einen Faktor 16 größere Quantenausbeute. Außerdem fällt auf, daß alle von Mataga angegebenen Fluoreszenzabklingzeiten - auch die in den anderen fünf von Mataga benutzten Lösungsmitteln *) - zwischen 5,5 und 10 nsec liegen. Selbst wenn man als Ursache dieses Befundes eine Grenze des zeitlichen Auflösungsvermögens der Meßapparatur von etwa 5 nsec zuläßt, blieben die viel zu hohen Abklingzeiten in den höherpolaren Lösungsmitteln unerklärt.

Eigene experimentelle Beobachtungen gestatten eine Deutung der Ergebnisse von Mataga und Mitarbeitern auf einer anderen Basis. Im Fluoreszenzspektrum einer Lösung von A——D in THF, die oft und intensiv mit UV-Licht (nämlich mit der frequenzverdoppelten Rubinlaserlinie) bestrahlt worden war, wurde ein Anwachsen der Akzeptorfluoreszenz und eine Abnahme der Exciplexfluoreszenz gegenüber der frischen Probe festgestellt. Kontrolliertes Bestrahlen der Probe mit UV-Licht brachte schließlich die Exciplexfluoreszenz fast ganz zum Erliegen, während sich die Akzeptorfluoreszenz noch stärker aufbaute. - An einer alten Probe von A——D in ACN wurde eine ähnliche Beobachtung gemacht.

Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß das gekettete Molekül A——D infolge äußerer Einflüsse zerbrechen kann und 9-Methylanthracen oder Anthracen (weniger wahrscheinlich A——B) bildet, die - vor allem in polaren Lösungsmitteln -

1.) eine sehr viel höhere Fluoreszenzquantenausbeute und

2.) eine sehr viel längere Fluoreszenzabklingzeit als A——D besitzen (vergl. Tabelle 8, letzte Spalte).

Eine Abschätzung zeigt, daß die Existenz eines geringen An-

---

*) Dekalin (ε = 2,3), Butyläther (3,1), Isobutylacetat (5,3), Isobutylalkohol (15,8) und Azeton (20,7).

teils an Molekülen A in einer A——D-Probe *) eine gewaltige Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute in polaren Lösungsmitteln nach sich zieht: E i n Molekül A auf t a u s e n d Moleküle A——D führt in n-Hexan zu einem Anwachsen der Quantenausbeute um 0,2%, in DEE um 1%, in THF bereits um 30% und in ACN schließlich um 100%. - Natürlich würde auch das Resultat einer Messung der Fluoreszenzabklingzeit von A——D in den höherpolaren Lösungsmitteln durch die hier der Intensität nach dominierenden Monomerenfluoreszenz von A bestimmt werden. Da sich deren zeitlicher Verlauf außerdem im Gegensatz zu der Akzeptorfluoreszenz von A——D deutlich von dem Anregungsimpuls abhebt, ist er einer einfacheren Auswertung zugänglich. Abklingzeiten von 5 bis 10 nsec wären dann zu erwarten.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die von Mataga und Mitarbeitern in höherpolaren Lösungsmitteln gemessenen, viel zu hohen Fluoreszenzquantenausbeuten mit großer Wahrscheinlichkeit auf Reste an A zurückzuführen sind. Bei der Messung der Fluoreszenzabklingzeiten dürften zwei Einflüsse zu den insgesamt zu hohen Werten geführt haben: Einmal eine Bandbreitenbegrenzung des Detektorsystems (die in n-Hexan und DEE gefundenen Werte sprechen dafür) und die restlichen Anteile an A (worauf die Zeiten in THF und ACN hindeuten).

Die gemachten Beobachtungen hatten zur Folge, daß der Zustand der in dieser Arbeit gemessenen Proben in jeder Phase der durchgeführten Untersuchungen mit großer Sorgfalt kontrolliert wurde (vergl. 4.1.). Auf diese Weise wurde ein hohes Maß an Verträglichkeit der im Laufe der Zeit an einer Probe gewonnenen Meßergebnisse erzielt.

---

*) Es ist denkbar, daß weniger wirkungsvolle Reinigungsverfahren von vornherein einen Rest an A (oder A——B) in der Substanz A——D belassen.

4.6. Laserabsorptionsexperimente

4.6.1. Einleitung

Um etwas über das Entstehen und Verschwinden nichtfluoreszierender, kurzlebiger Zwischenprodukte bei der Anregung von A——D aussagen zu können, bedarf es geeigneter Absorptionsmethoden. In der Beschreibung der verwendeten Laser-Blitzspektrometer (vergl. Abschnitt 3.3.) wurde bereits auf die wesentlichen apparativen Einzelheiten der Absorptionsspektroskopie im Nanosekundenbereich eingegangen, so daß sofort die anstehenden Meßprobleme erörtert werden können.

Unser Interesse galt einmal der Frage, auf welche Weise und in welchem Maße Moleküle im ersten angeregten Triplettzustand erzeugt werden. Man kann davon ausgehen, daß Triplettmoleküle durch "normales" intersystem crossing aus dem angeregten Zustand ^{1*}A——D:

$$ {}^{1*}\text{A——D} \xrightarrow{k_{isc}} {}^{3*}\text{A——D} $$

und "verzögert" aus dem Exciplex $^{1}(A^{-}_{\smile}D^{+})$:

$$ {}^{1}(A^{-}_{\smile}D^{+}) \xrightarrow{k'_{isc}} {}^{3*}\text{A——D} $$

gebildet werden.

Ob diese Annahme berechtigt ist und wie groß der Anteil dieser beiden Wege an der Gesamtrate der Triplettbildung ist, kann das Laserabsorptionsexperiment entscheiden.

Zum anderen wurde der Frage nachgegangen, ob das Ionenpaar $(^{2}A^{-}\,{}^{2}D^{+})$ entsteht,und ob es gegebenenfalls einen weiteren

Pfad zur Bevölkerung des Triplettzustandes $^{3}\overset{*}{A}$——D öffnet wie im getrennten System A + D in höherpolaren Lösungsmitteln (siehe Tabelle 1). Auch auf diese Fragen sollten Absorptionsmessungen im Nanosekundenbereich eine Antwort geben.

4.6.2. Analyse der Absorptionssignale

Einen ersten Eindruck davon, wie sehr sich das Aussehen der

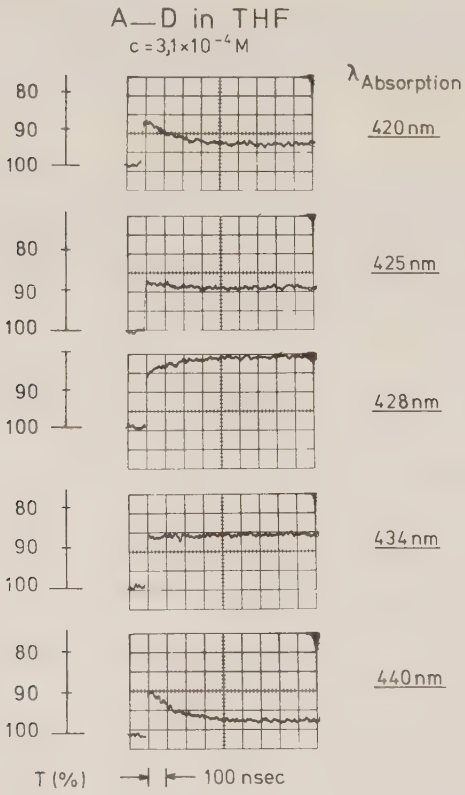


Abb. 27 Absorptionssignale bei Anregung von A——D in THF ($c = 3{,}1 \times 10^{-4}$ M) mit dem Stickstofflaser. Meßlichtwellenlänge: 420 nm bis 440 nm; 100 nsec/Skt; 5 mV/Skt; 95 mV $\leq V_o \leq$ 105 mV; T = Transmission in %.

Absorptionssignale innerhalb eines schmalen spektralen Bereichs ändern kann, möge die Abb. 27 vermitteln. Sie zeigt Oszillogramme (100 nsec/Skt; 5 mV/Skt) einer Serie von Absorptionsmessungen an A——D in THF ($c = 3{,}1 \times 10^{-4}$ M) bei Anregung mit dem Stickstofflaser. Es sind die Absorptionsänderungen in dem relativ kleinen Wellenlängenbereich 420 nm bis 440 nm wiedergegeben. Welche zeitlichen und spektralen Einflüsse die Form der Absorptionssignale bestimmen, soll im folgenden aufgezeigt werden.

Das Auftreten von Zwischenprodukten mit eigenem Absorptionsspektrum führt im Experiment zu einer Absorptionsänderung ΔE in der Meßküvette. In der Folge davon mißt man am Arbeitswiderstand des das Meßlicht detegierenden Photomultipliers eine Spannungsänderung ΔV, die sich mit den Bezeichnungen der Abb. 3 schreiben läßt:

$$\Delta V = V_o - V \tag{40}$$

(V_o = ungestörtes Meßlicht; V = gestörtes Meßlicht)

Die Absorptionsänderung ΔE und die Größen der Gleichung (40) sind in bekannter Weise miteinander verknüpft:

$$\Delta E = -\log \frac{V}{V_o} = -\log\left(1 - \frac{\Delta V}{V_o}\right) \tag{41}$$

Im allgemeinen muß man davon ausgehen, daß sich in dem untersuchten spektralen Bereich die Absorptionsspektren nebeneinander vorkommender Intermediärprodukte überlagern. Dann ergibt sich aus (41) für das bei der Meßlichtwellenlänge λ registrierte Signal des gestörten Meßlichtes:

$$V(t;\lambda) = V_o(\lambda) \cdot 10^{-\sum_i \varepsilon_i(\lambda) \left[\int_{x_1}^{x_2} c_i(x;t)\,dx \right] \cdot d}, \tag{42}$$

wobei $\varepsilon_i(\lambda)$ der dekadische Extinktionskoeffizient und $c_i(x;t)$ die am Ort x in der Küvette vorhandene zeitabhängige Konzentration des erzeugten Zwischenproduktes i sind; d steht für die Schichtdicke in Richtung des Meßlichtstrahles. Das Integral trägt der Tatsache Rechnung, daß in der Küvette in Richtung des Anregungslichtstrahles ein Konzentrationsgefälle der primär angeregten Moleküle und damit der Transienten aufgebaut wird. Wir wollen vereinfachend eine über die Schichtdicke $(x_2 - x_1)$ gemittelte Konzentration benutzen und sie weiterhin mit $c_i(t)$ bezeichnen.

Vor allem in Lösungsmitteln niedriger Polarität wie MCH, n-Hexan und Toluol wird das Absorptionssignal noch durch den Einfluß der Akzeptor- und Exciplexfluoreszenz verfälscht. Wenn wir diese störenden Signale mit $V_f(t;\lambda)$ und $V_f'(t;\lambda)$ benennen, erhält man mit (42) das letztlich gemessene Signal

$$V(t;\lambda) = V_o(\lambda)\ 10^{-\sum_i \varepsilon_i(\lambda)c_i(t)d} - V_f(t;\lambda) - V_f'(t;\lambda). \qquad (43)$$

In Abb. 28 sind die verschiedenen spektralen Anteile, die sich im Absorptionsexperiment superponieren, qualitativ dargestellt *). Nach oben aufgetragen sind die Absorptionsspektren der Zwischenprodukte, nämlich das Triplett-Triplett (T-T)-Absorptionsspektrum von A——D und das Absorptionsspektrum von A^- in THF **), nach unten die Spektren der Akzeptor- und der Exciplexfluoreszenz.

Das Absorptionsspektrum von D^+, dem Kation von N,N-Dimethyl-p-toluidin, konnte nicht in Abb. 28 aufgenommen werden, da

---

*) Der Balken über den Spektren bezeichnet den spektralen Bereich, in den die Absorptionssignale der Abb. 27 fallen.

**) Das Absorptionsspektrum von A^- wurde dankenswerterweise von Herrn Dr. K. Zachariasse für uns gemessen.

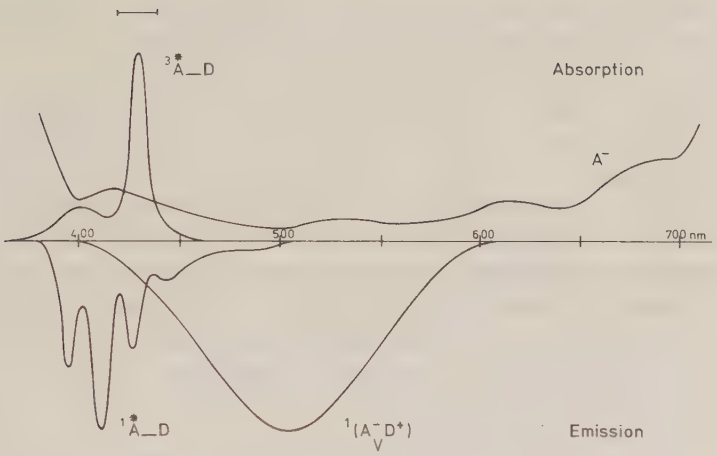


Abb. 28 Qualitative Darstellung der spektralen Anteile des Laserabsorptionssignals $V(t;\lambda)$.

Abszisse: Wellenlänge in nm
Ordinate: Absorption (nach oben),
Emission (nach unten).

es unbekannt ist. Messungen von T. Shida und W.H. Hamill [98] und H. Tsubomura und Mitarbeitern [99] an dem Kation des verwandten Dimethylanilin weisen auf die Existenz einer Absorptionsbande zwischen 450 nm und 500 nm hin, die jedoch schwächer als die von A^- sein dürfte. Eigene Beobachtungen, über die weiter unten die Rede sein wird, stützen dieses Resultat.

Nehmen wir als Beispiel eine Absorptionsmessung bei der Wellenlänge 425 nm: Hier überlagern sich das T-T- und das A^--Absorptionsspektrum und die Lumineszenzen aus dem Zustand $^{1*}A\text{---}D$ und aus dem Exciplex $^1(A^-_{\vee}D^+)$. Die Folge ist ein Signal, das sich aus den Zeitfunktionen aller vier spektralen Anteile zusammensetzt. - Bei 500 nm dagegen hat man es nur noch mit zwei Komponenten zu tun, die das

Absorptionssignal bestimmen, der Exciplexfluoreszenz und der A^--Absorption.

Etwas weniger verwickelt, als die Gleichung (43) und die Abb. 28 vermuten lassen, stellen sich die im Absorptionsexperiment herrschenden Verhältnisse dar, wenn man den zeitlichen Verlauf der auf der rechten Seite von Gleichung (43) stehenden Funktionen betrachtet. Die Abb. 29 soll bei dieser Analyse eine Hilfe sein. In ihr sind die Zeitfunktionen der Spezies, die in dieser Untersuchung von Interesse sind, qualitativ und auf das Maximum normiert aufgetragen. Die Bedeutung der eingeführten Funktionen ist:

$I_a(t)$ = Anregungsimpuls,

$c_S(t)$ = Konzentration der Moleküle im ersten angeregten Singulettzustand $^1\overset{*}{A}\!\!-\!\!-D$,

$c'_{CT}(t)$ = Konzentration der Moleküle im Charge-Transfer-Zustand $^1(A^-_{\smile}D^+)$,

$c_T(t)$ = Konzentration der Mokeküle im ersten angeregten Triplettzustand $^3\overset{*}{A}\!\!-\!\!-D$, die aus $^1\overset{*}{A}\!\!-\!\!-D$ entstehen,

$c'_T(t)$ = Konzentration der Moleküle im ersten angeregten Triplettzustand, die aus $^1(A^-_{\smile}D^+)$ entstehen.

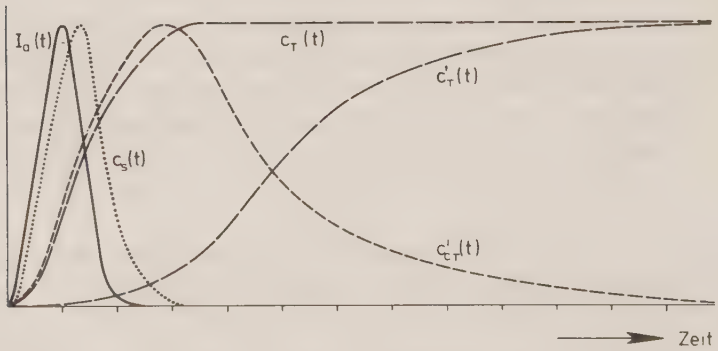


Abb. 29 Qualitativer zeitlicher Verlauf der im Nanosekunden-Absorptionsexperiment bei Anregung mit dem Laser gebildeten Zwischenprodukte.
(Die Bezeichnungen werden im Text erklärt.)

Die Fluoreszenzsignale $V_f(t)$ und $V_f'(t)$ sind den Konzentrationen $c_S(t)$ bzw. $c_{CT}'(t)$ proportional; die Absorption aus dem CT-Zustand in höhere angeregte Singulettzustände, die weitgehend den Absorptionsspektren von A^- und D^+ folgt, geht ebenfalls mit $c_{CT}'(t)$.

Der besseren Übersicht wegen wurden in Abb. 29 das Verschwinden von $c_{CT}'(t)$ und das Anwachsen von $c_T'(t)$ mit einem ca. sechsmal kleineren τ' als gemessen dargestellt. Ansonsten würde noch deutlicher, daß der Anstieg der Funktionen $c_S(t)$, $c_T(t)$ und $c_{CT}'(t)$ wesentlich rascher erfolgt als der Anstieg der Funktion $c_T'(t)$ und der Abfall der Funktion $c_{CT}'(t)$. In einer Auftragung, die wie die Oszillogramme der Abb. 27 (deren Daten dem experimentellen Regelfall entsprechen) etwa τ' zum Zeitmaßstab hat, wäre das Ansteigen von $c_T(t)$ und $c_{CT}'(t)$ als Stufe, der Verlauf von $c_S(t)$ als Nadelimpuls zu sehen; $c_T'(t)$ und $c_{CT}'(t)$ verliefen von Beginn an exponentiell *).

Von dieser Erfahrung wird bei der Auswertung der Oszillogramme Gebrauch gemacht: Die Akzeptorfluoreszenz wird vernachlässigt, die schnellen Vorgänge als Stufe, die langsamen exponentiell mit τ' gehend angenommen. Der Anteil der

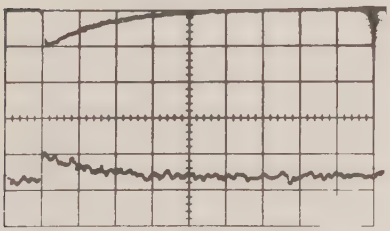


Abb. 30 Absorptionssignal bei Anregung von A——D in Toluol ($c = 5{,}7 \times 10^{-4}$ M). 620 nm; V_o = 88 mV; 100 nsec/Skt; 5 mV/Skt. obere Spur: Emission untere Spur: Absorption + Emission

*) In diesem Sinn spricht man auch von einer p r o m p t e n und einer v e r z ö g e r t e n Triplettbildung, gegeben durch $c_T(t)$ und $c_T'(t)$.

störenden Exciplexfluoreszenz wird bei abgeschaltetem Meßlicht ermittelt (s. obere Spur in Abb. 30) und von dem mit Meßlicht registrierten Signal (s. untere Spur in Abb. 30) subtrahiert. Bevor die Signale einer zeitlichen Analyse unterworfen werden, müssen sie nach (41) in Extinktionen E umgerechnet werden, für die mit (42) gilt:

$$E(t) = \sum_i E_i(t) = \sum_i \varepsilon_i \, c_i(t) d \qquad (44)$$

In welcher Weise sich die vereinfachten Zeitfunktionen der

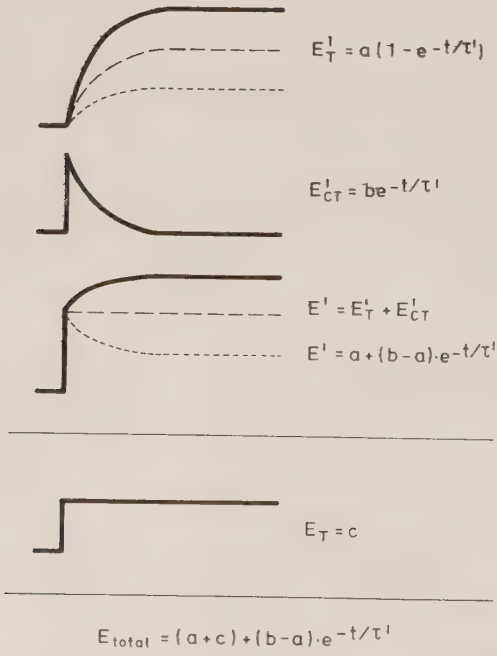


Abb. 31 Schematische Darstellung der Überlagerung der Extinktionen $E'_{CT}(t)$ und $E'_T(t)$ zum Gesamtsignal $E'(t)$ bei Variation des Endwertes von E'_T.
(Gebrauch der Indizes wie in Abb. 29.)

Extinktionen überlagern können, schematisiert die Abb. 31, in der das Zusammenwirken von $E'_{CT}(t)$ und von unterschiedlich großem $E'_{T}(t)$, die beide exponentiell mit der Zeitkonstante $1/\tau'$ verlaufen, dargestellt ist.

Je nachdem, in welchem Maße E'_T und E'_{CT} zum resultierenden Signal $E' = E'_T + E'_{CT}$ beitragen, kann sich nach einer stets vorhandenen Stufe ein Abfall (s. Abb. 27, Oszillogramme bei 420 nm und 440 nm), ein Plateau (Oszillogramme bei 425 nm und 434 nm) oder ein Anstieg (Oszillogramm bei 428 nm) anschließen. Bleibt der Einfluß von E'_{CT} unberücksichtigt oder unerkannt, wird für E'_T statt eines Anwachsens mit τ' eine Stufe vorgetäuscht. In der Folge stellt man eine zu hohe Ausbeute an prompt erzeugten Molekülen im Triplettzustand (s. unteres Teilbild in Abb. 31) fest.

Eine Auflösung der Gleichung für E_{total} in Abb. 31 nach den wellenlängenabhängigen Größen a, b und c ist nicht möglich. Wie man leicht einsieht, kann man stets nur die Ausdrücke (a + c) und (b - a) bestimmen. Wie man dennoch zu einer, wenn auch groben Abschätzung der Größen a, b und c gelangt, wird in Abschnitt 4.6.4. gezeigt werden.

4.6.3. Absorptionssignale

Absorptionsmessungen im Nanosekundenbereich durch Anregung der Proben mit Lasern wurden von allen in Tabelle 3 aufgeführten Lösungen gemacht. Die Meßlichtwellenlänge wurde dabei zwischen 400 nm und 800 nm in Schritten von 2,5 bis 10 nm variiert. Die Intensität des ungestörten Meßlichtes fiel bei allen Messungen in den linearen Empfindlichkeitsbereich des Photomultiplies ($V_o \leq 110$ mV).

Die auf Polaroidfilm vorliegenden Oszillogramme der Absorptionssignale wurden mit Hilfe eines zu diesem Zweck entwickelten, lichtstarken Episkops vergrößert, bezüglich der

restlichen Exciplexfluoreszenz korrigiert und, auf Extinktionen umgerechnet, analysiert.

Der Fehler, der sich aus den zufälligen Streuungen (z.B. der Ablesegenauigkeit der Nullinie der Oszillogramme, dem Signalrauschen) für die Extinktion E ergibt, hängt von V_o als Parameter ab. Aus dem Fehlerdiagramm der Abb. 32 liest man z.B. für V_o = 80 mV bei vorgegebenem E die Fehler ab:

$$E = 0{,}1 \longrightarrow \Delta E = 0{,}005 \triangleq 5\%$$

$$E = 0{,}01 \longrightarrow \Delta E = 0{,}0025 \triangleq 25\%$$

Für einen mittleren Extinktionsbereich von $0{,}05 \leq E \leq 0{,}4$, der im Experiment oft eingehalten wird, findet man einen nahezu konstanten relativen Fehler von 5% für V_o = 80 mV und von 7% für V_o = 100 mV. - Eine sinnvolle untere Grenze für die Auswertbarkeit der Oszillogramme liegt bei einer

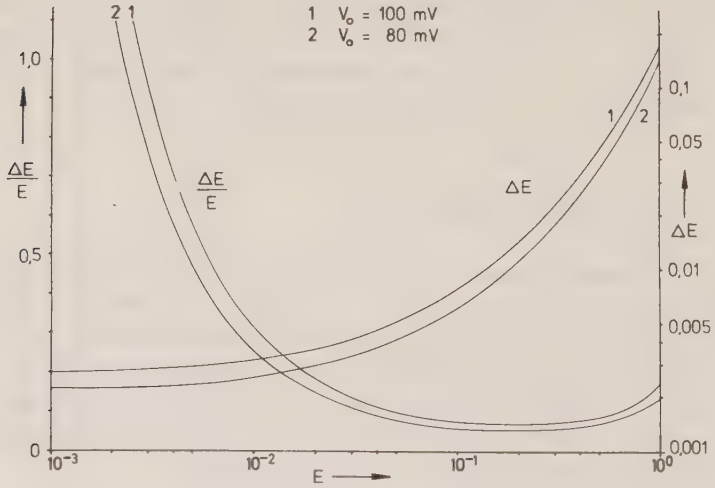


Abb. 32 Fehlerdiagramm für die aus den Oszillogrammen der Absorptionssignale bestimmten Extinktionen.

E : Extinktion,
ΔE : absoluter Fehler der Extinktion,
$\Delta E/E$: relativer Fehler der Extinktion,
V_o : ungestörtes Meßlichtsignal.

Extinktion von E = 0,005, der eine Transmission von T = 99% entspricht.

Die wichtige Frage, ob bei Anregung der Proben mit dem Laser reabsorbiertes Fluoreszenzlicht im Absorptionsexperiment die wahren Extinktionen der Intermediärprodukte verfälscht, wurde mit folgendem Experiment entschieden:

Da der Stickstofflaserstrahl bei Eintritt in die Meßküvette eine Breite von 4 mm hat, wurde eine Glasapparatur mit zwei angeschmolzenen Küvetten von 4 mm und - wie üblich - von 10 mm Schichtdicke hergestellt. An ein und derselben Lösung *) wurden sodann unter gleichen Bedingungen zwei Serien von je acht Messungen, einmal mit 4 mm-Küvette, das andere Mal mit 10 mm-Küvette, im Maximum der T-T-Absorption durchgeführt.

Die Auswertung der Oszillogramme ergab innerhalb der Fehlergrenzen keine signifikanten Abweichungen der ermittelten Extinktionen:

$$E(d = 10\ mm) = 0{,}070 \pm 0{,}008$$

$$E(d = 4\ mm) = 0{,}066 \pm 0{,}009$$

Ein durch Reabsorption des Fluoreszenzlichtes verursachter Effekt liegt damit sicher unter der Nachweisgrenze der benutzten Laser-Blitzspektrometer.

Bei Anregung von A und A——B mit dem Laser erhält man im Absorptionsexperiment im Bereich der T-T-Absorption, etwa zwischen 400 nm und 500 nm, erwartungsgemäß einen zeitlich konstanten Wert der Extinktion **). Die spektrale Lage sowie

---

*) A——D in MCH ($c = 3{,}7 \times 10^{-4}$ M)

**) Eine Abnahme der Extinktion infolge T-T-Annihilation macht sich erst nach einigen Mikrosekunden bemerkbar.

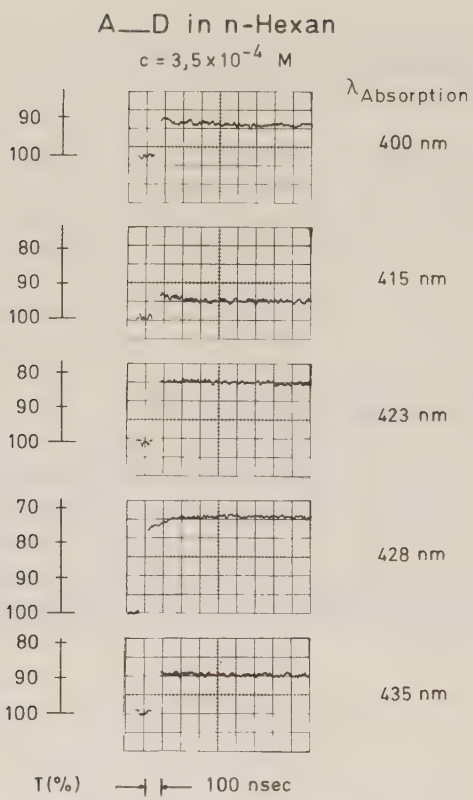


Abb. 33 Absorptionssignale bei Anregung von A——D in n-Hexan ($c = 3,5 \times 10^{-4}$ M) mit dem Stickstofflaser. Meßlichtwellenlänge: 400 nm bis 435 nm. 100 nsec/Skt; 5 mV/Skt; 93 mV $\leq V_o \leq$ 112 mV T = Transmission in %

die Höhe und Breite der Banden der resultierenden T-T-Absorptionsspektren werden zum Vergleich mit den Werten für A——D herangezogen. - Zwischen 590 nm und 610 nm wird ferner eine Absorption beobachtet, die in ihrem zeitlichen Verlauf der Monomerenfluoreszenz von A bzw. A——B folgt und die aus diesem Grunde mit großer Wahrscheinlichkeit einem Übergang aus dem ersten in einen höherangeregten Singulettzustand, wie er auch in Anthracen auftritt [100], entspricht.

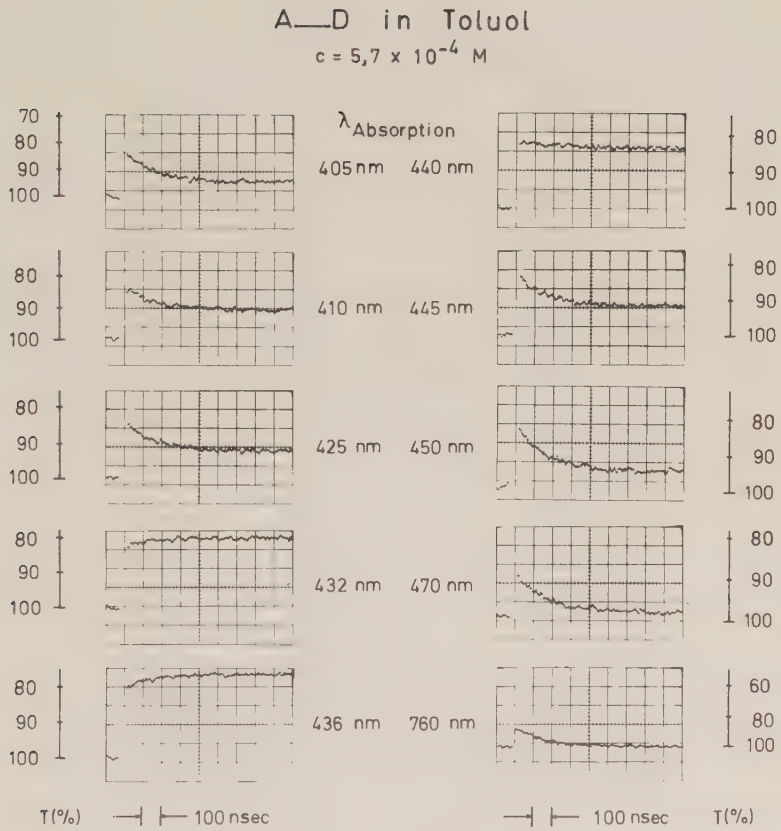


Abb. 34 Absorptionssignale bei Anregung von A——D in Toluol (c = 5,7 x 10^{-4} M) mit dem Stickstoff-laser.
Meßlichtwellenlänge: 405 nm bis 760 nm.
100 nsec/Skt; 5 mV/Skt; 37 mV ≙ V_o ≙ 122 mV
T = Transmission in %.

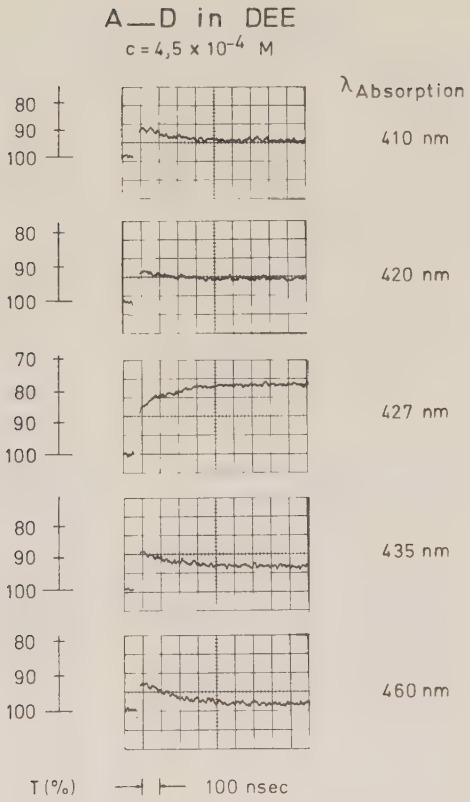


Abb. 35 Absorptionssignale bei Anregung von A——D in DEE ($c = 4{,}5 \times 10^{-4}$ M) mit dem Stickstofflaser. Meßlichtwellenlänge: 410 nm bis 460 nm. 100 nsec/Skt; 5 mV/Skt; 91 mV ≙ V_o ≙ 100 mV T = Transmission in %

In den Abb. 33, 34 und 35 sind Oszillogramme von Absorptionsmessungen an A——D in n-Hexan, Toluol und DEE für einige ausgewählte Meßlichtwellenlängen zusammengestellt. Die Ergebnisse der Messungen an A——D in MCH und DME werden nicht wiedergegeben, da sie denen in n-Hexan (vergl. Abb. 33) bzw. THF (vergl. Abb. 27) gleichen.

Qualitativ unterscheiden sich die Absorptionssignale der Messungen an A——D in n-Hexan, MCH, Toluol, DEE und DME nicht von denen in THF, die diesem Abschnitt als Beispiel vorangestellt wurden.

Die zeitliche Analyse der Absorptionssignale führt in allen oben genannten Lösungsmitteln zu den folgenden, wichtigen Ergebnissen:

1.) Das Abfallen der Signale, das zwischen 400 nm und 415 nm sowie jenseits von 440 nm beobachtet wird, erfolgt innerhalb der Fehlergrenzen von E exponentiell mit τ' (vergl. Tabelle 5, Spalte 9).
Dieser Befund weist auf Übergänge des Exciplexes $^1(A^-_{\smile}D^+)$ in höherangeregte Singulettzustände [101,102] dieser Spezies hin.

2.) Das im Bereich mittlerer Meßlichtwellenlängen (um 425 nm) festgestellte Anwachsen der Absorptionssignale geschieht ebenfalls exponentiell mit τ'.
Damit bestätigt dieses Resultat die anfangs gemachte Annahme, daß der erste angeregte Triplettzustand $^{3*}A$——D außer prompt aus $^{1*}A$——D auch verzögert aus $^1(A^-_{\smile}D^+)$ bevölkert wird [102]. Dieser Prozeß steht in Konkurrenz zur Exciplexfluoreszenz und -absorption.

3.) Wenn man von den Molekülen im ersten angeregten Singulettzustand, die auch hier beobachtet wurden,absieht, konnten keine Zwischenprodukte mit einer Lebensdauer kürzer als τ' absorptionsspektroskopisch nachgewiesen werden. Wenn solche Transienten, also insbesondere Ionenpaare, gebildet werden, liegt ihre Lebensdauer - wie man abschätzen kann - wahrscheinlich unter 10^{-9} sec.

Ein Ergebnis besonderer Tragweite betrifft die Absorptionsmessungen an A——D in ACN:
In diesem Lösungsmittel wurden im Absorptionsexperiment

keinerlei Anzeichen für die Existenz von Intermediärprodukten gefunden. Falls Moleküle im ersten angeregten Triplettzustand prompt oder verzögert erzeugt werden, liegt deren Konzentration unter der nachweisbaren Grenze von etwa 2×10^{-7} M gegenüber von 6×10^{-6} M in n-Hexan.

4.6.4. Absorptionsspektren der Zwischenprodukte

Die spektrale Analyse der Absorptionssignale führt zu den Absorptionsspektren der Transienten, die bei der Anregung von A——D mit dem Stickstofflaser entstehen. Die Abb. 36 bis 40 zeigen die zeitaufgelösten Spektren in n-Hexan, Toluol, DEE, DME und THF. Die Extinktionen wurden 15, 50 und 500 nsec *) nach Anregung aus den Absorptionssignalen

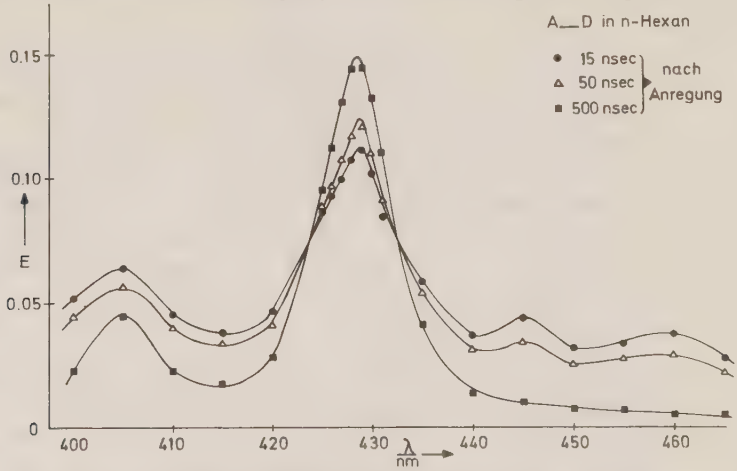


Abb. 36 Absorptionsspektren der bei Anregung von A——D in n-Hexan ($c = 3{,}5 \times 10^{-4}$ M) mit dem Stickstofflaser erzeugten Zwischenprodukte (E: Extinktion).

*) Der Wert 15 nsec ergibt sich aus einer Abschätzung des Maximums der Funktion $c'_{CT}(t)$ nach Gleichung (31) unter Berücksichtigung der endlichen Halbwertsbreite des Anregungsimpulses, die letztlich das Ergebnis einer Faltung ist [103]. Vergl. auch Abb. 29.

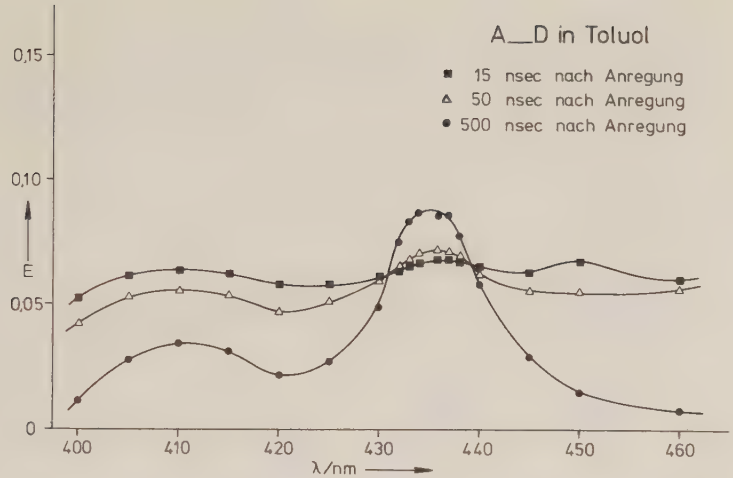


Abb. 37 Absorptionsspektren der bei Anregung von A——D in Toluol (c = 5,7 x 10^{-4} M) mit dem Stickstofflaser erzeugten Zwischenprodukte (E: Extinktion).

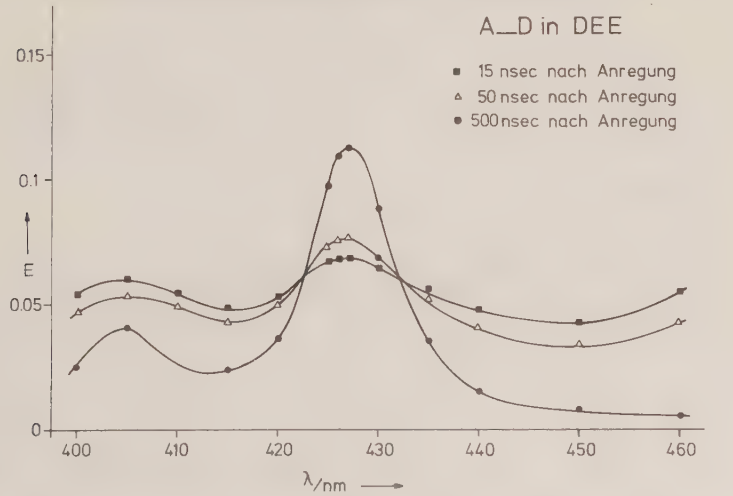


Abb. 38 Absorptionsspektren der bei Anregung von A——D in DEE (c = 4,5 x 10^{-4} M) mit dem Stickstofflaser erzeugten Zwischenprodukte (E: Extinktion).

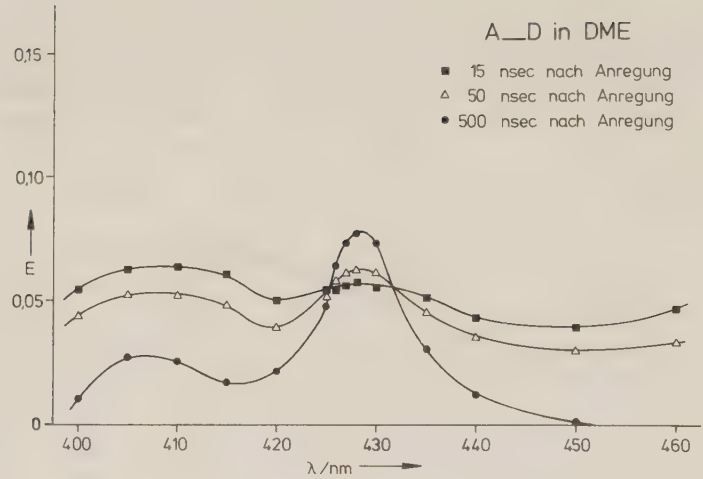


Abb. 39 Absorptionsspektren der bei Anregung von A——D in DME ($c = 2{,}3 \times 10^{-4}$ M) mit dem Stickstofflaser erzeugten Zwischenprodukte (E: Extinktion).

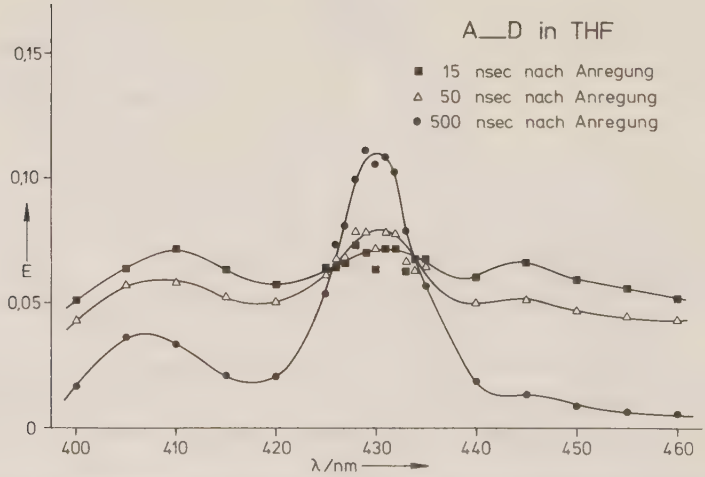


Abb. 40 Absorptionsspektren der bei Anregung von A——D in THF ($c = 3{,}1 \times 10^{-4}$ M) mit dem Stickstofflaser erzeugten Zwischenprodukte (E: Extinktion).

abgelesen und gegen die Meßlichtwellenlänge aufgetragen. Da die Spektren der gemessenen Proben auf unterschiedliche optische Dichte bei der Anregungswellenlänge *) und unterschiedliche Intensität des anregenden Stickstofflasers korrigiert wurden, sind sie untereinander vergleichbar.

Das Absorptionsspektrum, das man 500 nsec nach Anregung registriert, ist - wie man den Abb. 29 und 31 entnimmt - mit dem T-T-Absorptionsspektrum identisch. In Tabelle 9 sind einige Ergebnisse, die man aus diesen und den nicht abgebildeten Spektren von A und A——B gewinnt, zusammengestellt. Die Extinktionen E_T für A und A——B und (E_T+E_T') für A——D wurden im Maximum des T-T-Absorptionsspektrums abgelesen; $\Delta\lambda_h$ gibt die Halbwertsbreite der zugehörigen Absorptionsbande an.

Tabelle 9 Im Maximum des T-T-Absorptionsspektrums ($\Delta\lambda_h$ = Halbwertsbreite der Bande) gemessene Extinktion E_T für A und A——B sowie (E_T+E_T') für A——D in diversen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	A		A——B		A——D	
	E_T^{max} -	$\Delta\lambda_h$ (nm)	E_T^{max} -	$\Delta\lambda_h$ (nm)	$(E_T+E_T')^{max}$ -	$\Delta\lambda_h$ (nm)
n-Hexan	0,41	8,8	0,32	8,4	0,15	9,1
MCH	0,34	8,8	0,27	8,5	0,15	9,3
Toluol	0,12	12,3	0,14	12,6	0,09	12,5
DEE	0,32	9,4	0,28	9,3	0,11	10,5
DME	0,25	10,5			0,08	10,1
THF	0,14	11,0			0,11	10,3
ACN	0,26	10,0			< 0,005	--

*) Hierbei wurde auf O.D. (337 nm) = 0,65 bezogen.

Setzt man die Triplettquantenausbeute Φ_{isc}, die man für A und A——B mit den Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f aus Tabelle 6 und 7 nach $\Phi_{isc} = 1 - \Phi_f$ berechnet, in Relation zu den Werten von E_T aus Tabelle 9, so ergeben sich bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Breite der Absorptionsbanden in den aufgeführten Lösungsmitteln nahezu konstante Quotienten. Dieses Ergebnis darf als Hinweis auf die Konstanz der Oszillatorenstärke für den Übergang $T_n \longleftarrow T_1$ in den Molekülen A und A——B gewertet werden[104]; es kann mit der nötigen Vorsicht auf A——D übertragen werden.

Im folgenden soll anhand der Absorptionsspektren der Zwischenprodukte der Versuch unternommen werden, den Anteil von E_T und E_T' am T-T-Absorptionsspektrum abzuschätzen. Ausgangspunkt dieser Untersuchung ist die Beobachtung, daß sich das Absorptionsspektrum von A^- - und damit auch E_{CT}' - im Bereich der maximalen T-T-Absorption nur wenig ändert (s. Abb. 28). Deshalb wurde einem konstanten Wert für E_{CT}' ein Bruchteil des T-T-Absorptionsspektrums überlagert und mit dem 15 nsec nach Anregung gemessenen Spektrum verglichen. Der Wert für E_{CT}' und der Anteil des aufgesetzten Triplettspektrums wurden in der Folge so lange variiert, bis eine optimale Anpassung des berechneten an das gemessene Spektrum erzielt war.

Anschließend wurde E_T' aus den T-T-Absorptionsspektren durch Subtraktion von E_T gewonnen. Zuvor jedoch mußten die Werte für E_T um den Beitrag der verzögert gebildeten Triplettmoleküle zum 15 nsec nach Anregung gemessenen Absorptionssignal vermindert werden (vergl. $c_T'(t)$ und $c_T(t)$ im Maximum von $c_{CT}'(t)$, Abb. 29). Dieser Anteil, der ein zu hohes Maß an prompt erzeugten Triplettmolekülen vortäuscht, verfälscht vor allem die Resultate der stark gelöschten A——D-Proben (z.B. in DME und THF). Eine Rechnung [103] ergibt, daß der Anteil - je nach Größe von τ' - zwischen 5 und 16% des Endwertes von $E_T'(t)$ betragen kann.

Tabelle 10 Zusammensetzung der Absorptionsspektren von A——D im Maximum der T-T-Absorption aus den Komponenten E_T, E_T' und E_{CT}' in Abhängigkeit von dem Lösungsmittel.

E_{CT}' (15 nsec nach Anregung),

E_T' (500 nsec nach Anregung),

E_T (konstant zwischen 15 und 500 nsec).

Lösungs-mittel	$E_T + E_T'$	E_{CT}'	E_T	E_T'	E_T/E_T'
n-Hexan	0,15	0,023	0,093	0,057	1,63
MCH	0,15	0,024	0,088	0,062	1,42
Toluol	0,09	0,045	0,014	0,076	0,19
DEE	0,11	0,040	0,023	0,088	0,21
DME	0,08	0,040	0,006	0,074	0,08
THF	0,11	0,050	0,009	0,101	0,09
ACN	< 0,005				

Das Ergebnis der Auswertung der Absorptionsspektren nach E_T und E_T' ist in Tabelle 10 zu sehen. Die Extinktionen sind darin für das Maximum der T-T-Absorption angegeben.

Man findet, daß die Werte für E_T mit wachsender Polarität des Lösungsmittels abnehmen, und zwar bis einschließlich DEE in einem Maße, wie man es aufgrund des Löschgrades der Akzeptorfluoreszenz erwartet. Für A——D in DME und THF ergeben sich Werte für E_T, die wesentlich größer sind als die über den Löschgrad berechneten. Bevor man aus diesem Befund Schlüsse zieht, gilt es zu bedenken, daß diese Werte nahe der unteren auswertbaren Grenze für E liegen und somit stark fehlerbehaftet sind. Es erscheint daher äußerst riskant,

wegen dieser Resultate sofort zusätzliche Mechanismen der Triplettbildung in den Lösungsmitteln DME und THF zu fordern.

Andererseits steigen die Werte für E_T' (und E_{CT}') mit größer werdender Lösungsmittelpolarität, so daß der Anteil verzögert gebildeter Triplettmoleküle am T-T-Absorptionssignal erheblich anwächst. Auf dieses interessante Ergebnis wird weiter unten in der Diskussion der in der Lösungsmittelserie n-Hexan bis THF vergleichbaren, langlebigen Exciplexfluoreszenz nochmals eingegangen.

Mit großer Wahrscheinlichkeit ist die Absorptionsbande, die man in den Spektren von A——D in n-Hexan, MCH, Toluol und THF zwischen 440 nm und 450 nm (in Toluol zwischen 445 nm und 455 nm) findet, dem Kation D^+ zuzuschreiben. Weder das T-T- noch das A^--Absorptionsspektrum lassen bei diesen Wellenlängen eine ausgeprägte Bande erwarten. Offenbar ist mangelnde Dichte der Meßpunkte der Grund dafür, daß man diese Bande nicht auch in den Spektren von A——D in DEE und DME (s. Abb. 38 und 39) sieht.

4.6.5. Temperaturabhängige Messungen

Temperaturabhängige Laserabsorptionsmessungen in der in Abschnitt 3.3.2. beschriebenen Weise wurden an A, A——B und A——D in n-Hexan sowie an A——B und A——D in DEE vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen vervollständigen den Satz an temperaturabhängigen Resultaten in den Lösungsmitteln n-Hexan und DEE.

Vor den eigentlichen Absorptionsmessungen wurde geprüft, welchen Einfluß die Temperatur auf die Lage und Breite der Absorptionsbanden hat. Dazu wurde bei den Temperaturen $+23^{\circ}$ C und -60° C das Profil der T-T-Absorptionsbande von A——D in n-Hexan und DEE ausgemessen. Weder in n-Hexan (Abb. 41a) noch in DEE (Abb. 41b) wurden auffällige spektrale Veränderungen der Bande wahrgenommen. Daher wurde im Absorptionsexperiment die Meßlichtwellenlänge fest auf das Maximum der T-T-Absorption eingestellt und nur die Temperatur in Schritten von 10 Grad zwischen $+40^{\circ}$ C und -60° C variiert.

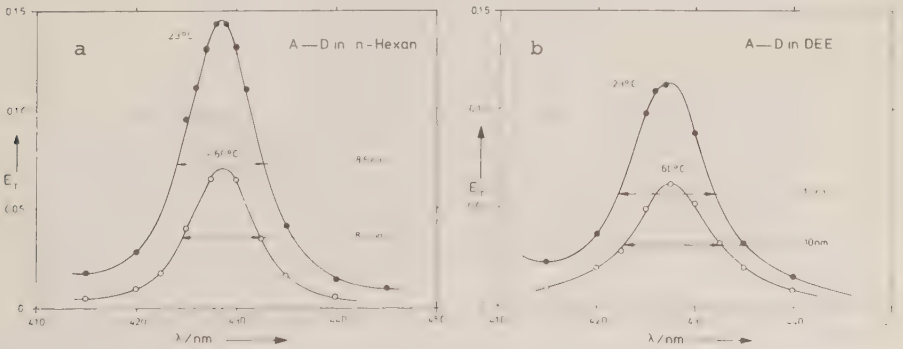


Abb. 41 Einfluß der Temperatur auf die Lage und Breite der dominierenden T-T-Absorptionsbande von A——D in n-Hexan (a) und von A——D in DEE (b).

In Abb. 42 ist das Ergebnis der temperaturabhängigen Absorptionsmessung an A——D in n-Hexan ($c = 3{,}5 \times 10^{-4}$ M) wiedergegeben. In die Darstellung wurden die Absorptionssignale bei den Temperaturen +30, 0, -30 und -60° C aufgenommen.

Es ist festzuhalten, daß das Anwachsen des Absorptionssignals, das - wie oben gezeigt wurde - auf die verzögerte Bildung der Triplettmoleküle aus dem Exciplex zurückgeht, mit abnehmender Temperatur verschwindet. Dieses Verhalten, das auch in DEE gefunden wurde, läßt sich mit der Temperaturabhängigkeit von k_c, der Geschwindigkeitskonstanten der

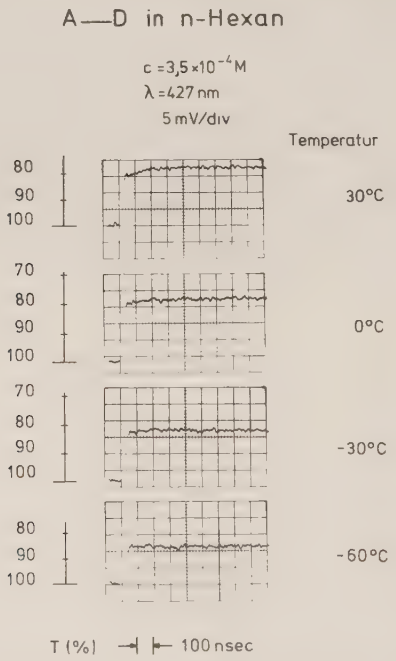


Abb. 42 Absorptionssignale bei Anregung von A——D in n-Hexan ($c = 3{,}5 \times 10^{-4}$ M) mit dem Stickstofflaser bei den Temperaturen: +30, 0, -30, -60° C.
Meßlichtwellenlänge: 427 nm
100 nsec/Skt; 5 mV/Skt; 76 mV ≙ V_o ≙ 82 mV
T : Transmission in %

Komplexbildung, erklären. Eine Auswertung der temperaturabhängigen Fluoreszenzmessungen an A——B und A——D in n-Hexan (s. Abschnitt 4.3.3.) führt zu einem k_c, das zwischen $+40^{\circ}$ C und -50° C auf 1/15 seines ursprünglichen Wertes von etwa 3×10^8 sec^{-1} abfällt.

Ferner stellt man fest, daß die Extinktionen, die man aus den Absorptionssignalen der Abb. 42 abliest, mit sinkender Temperatur ebenfalls abnehmen. Diese Beobachtung gilt auch für die anderen an A, A——B und A——D durchgeführten, temperaturabhängigen Absorptionsmessungen. In Abb. 43 und 44 sind als Ergebnis dieser Messungen die korrigierten Extinktionen gegen die Temperatur aufgetragen *).

Das Temperaturverhalten der Extinktionen läßt sich für A und A——B - wenn man von dem Maximum in der Kurve für n-Hexan, von der unten die Rede sein wird, absieht - mit der Annahme erklären, daß k_{isc}, die Geschwindigkeitskonstante der Triplettbildung aus dem Akzeptor-Singulett, vom Arrhenius-Typ [105] ist:

$$k_{isc}(T) = k_{isc}(0) + k_{isc}^{ve}\, e^{-\Delta E/kT} \qquad (45)$$

In der Beziehung (45) ist k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur in Kelvin, k_{isc}^{ve} ein temperaturunabhängiger, vorexponentieller Faktor mit der Dimension einer Frequenz, $k_{isc}(0)$ eine Konstante, die für die untersuchten Moleküle nahe bei Null liegt [24], und ΔE eine Aktierungsenergie.

Für den Fall, daß ein thermisch aktiviertes intersystem

---

*) An A——D in MCH und an A——D in THF wurden nur bei einigen ausgewählten Temperaturen Absorptionsmessungen vorgenommen. Das Ergebnis dieser Messungen deckt sich mit dem oben beschriebenen Temperaturverhalten von E_T^{max}.

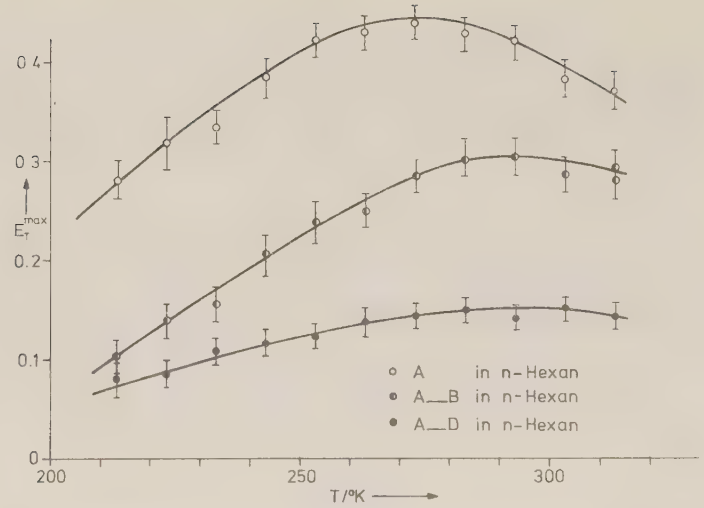


Abb. 43 Temperaturabhängigkeit der Extinktionen E_T^{max} von A ($3{,}5 \times 10^{-4}$ M), A——B ($3{,}2 \times 10^{-4}$ M) und A——D ($3{,}5 \times 10^{-4}$ M) in n-Hexan, gemessen im Maximum der Triplettabsorption bei 428,5 nm.

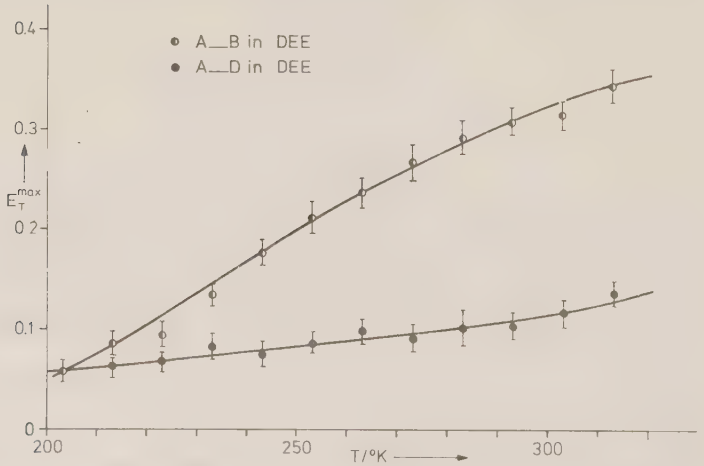


Abb. 44 Temperaturabhängigkeit der Extinktionen E_T^{max} von A——B ($3{,}1 \times 10^{-4}$ M) und von A——D ($4{,}5 \times 10^{-4}$ M) in DEE, gemessen im Maximum der Triplettabsorption bei 428 nm.

crossing in einem höherangeregten Triplettzustand T_n als mögliche Desaktivierung des ersten angeregten Singulettzustandes S_1 angenommen wird, entspricht ΔE der Energiedifferenz zwischen den Niveaus von T_n und S_1. Andere Vorschläge zur Deutung der Energie ΔE finden sich ebenfalls in der Literatur [106].

Eine Prüfung der Gleichung (45) anhand der experimentellen Ergebnisse ergab zumindest für einen mittleren Temperaturbereich ihre Berechtigung. Für A in n-Hexan wurde z.B. eine Aktivierungsenergie von $\Delta E = (0{,}16 \pm 0{,}05)$ eV berechnet.

Da die Triplettquantenausbeute für A und A——B durch

$$\Phi_{isc}(T) = k_{isc}(T)/[k_f + k_{isc}(T)] \qquad (46)$$

gegeben ist, erwartet man mit einem temperaturunabhängigen k_f und einem $k_{isc}(T)$, das der Beziehung (45) folgt, daß $\Phi_{isc}(T)$ mit wachsender Temperatur dem theoretischen Grenzwert 1 zustrebt. Es ist durchaus denkbar, daß sich dieser asymptotische Verlauf bereits in der Kurve für A und A——B in n-Hexan in Abb. 43 abzeichnet.

Die Tatsache, daß die in Abb. 25 dargestellten Temperaturfunktionen der Fluoreszenzabklingzeiten für A, A——B und A——D in n-Hexan mit steigender Temperatur gegen einen unteren Grenzwert laufen, stützt diese Vermutung. - Unter gewissen Bedingungen kann eine Kombination der gemessenen Abklingzeiten und des temperaturabhängigen k_{isc} zu einem flachen Maximum für Φ_{isc} führen.

Es ist auch möglich, daß eine außerhalb des geprüften Temperaturbereichs liegende spektrale Veränderung der Absorptionsbanden in n-Hexan zu den auffälligen Maxima in diesem Lösungsmittel Anlaß geben.

Der beobachtete, flachere Verlauf der temperaturabhängigen Extinktionen von A——D in n-Hexan und DEE ist auf den zusätzlichen Einfluß von k_c auf die Triplettquantenausbeute

$$\Phi_{isc}(T) = k_{isc}(T)/[k_f + k_{isc}(T) + k_c(T)] \qquad (47)$$

zurückzuführen. Für genügend tiefe Temperaturen sollte sich der Unterschied in den Temperaturfunktionen der Extinktionen für A, A——B und A——D immer mehr verwischen. Ein derartiges Verhalten der Extinktionen von der Temperatur zeigt sich in der Tat im Experiment.

4.7. Referenzmolekül zu A——D

Um in dem System A——D eine Aussage über die Größe der komplexbildenden Geschwindigkeitskonstanten k_c (Bildung des Exciplexes $^1(A^-_{\smile}D^+)$) und k_e (Bildung des Ionenpaars $(^2A^{-}\,{}^2D^+)$) machen zu können, ist die Kenntnis des Anteils strahlender und strahlungsloser Prozesse an der Desaktivierung des angeregten Moleküls ^{1*}A——D unerläßlich. Diese beiden Anteile werden insgesamt durch die bereits in der Einführung auftretenden Größen Φ_{fo} und τ_o repräsentiert *).

In A——D ist es aus Gründen, die in der Einführung genannt wurden, nicht möglich, Φ_{fo} und τ_o zu messen. Deshalb ist es notwendig, in die Untersuchungen von A——D ein Referenzmolekül einzubeziehen, das

1.) nach Übergang in den ersten angeregten Singulettzustand nur durch strahlende oder strahlungslose Prozesse desaktiviert wird und das sich

2.) bezüglich dieser Prozesse wie A——D verhält, also gleiches k_f und k_{isc} besitzt.

Als mögliche Bezugsmoleküle wurden A und A——B (s. Abb. 10) ausgewählt. An beiden Molekülen wurden in gleichem Umfang Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen vorgenommen wie an A——D, um ihre Tauglichkeit als Referenz zu prüfen.

Dabei zeigte sich, daß die spektrale Lage der Singulett-Singulett- und der T-T-Absorptionsspektren sowie die der Fluoreszenzspektren von A——B und A——D übereinstimmt, während alle Spektren von A um 3 - 4 nm blauverschoben auftreten. Eine Ausnahme bildet das Lösungsmittel Toluol;

---

*) Entsprechendes gilt für die Desaktivierung des Zustandes $^1(A^-_{\smile}D^+)$. Dort beschreiben die Größen Φ'_{fo} und τ'_o die strahlenden und strahlungslosen Prozesse.

hier ergaben sich keine signifikanten Abweichungen in der Lage der Spektren von A, A——B und A——D.

Dieses Ergebnis legt den Schluß nahe, daß der toluolartige Anteil von A——B und A——D (vergl. Abb. 10) die beobachtete Verschiebung bewirkt. Fluoreszenzmessungen an A in MCH mit unterschiedlichem Zusatz an Toluol bestätigen diese Vermutung:

Das Fluoreszenzspektrum der Lösung A + Toluol in MCH erscheint umso stärker rotverschoben, je höher die eingestellte Toluolkonzentration ist (Tabelle 11). Gleichzeitig nehmen die relative Intensität des Fluoreszenzspektrums und die Abklingzeit der Fluoreszenz zu. Die Tatsache, daß Fluoreszenzintensität und -abklingzeit etwa in gleichem Maße mit steigender Toluolkonzentration anwachsen, deutet auf eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{isc} von der

Tabelle 11 Spektrale Lage, relative Intensität und Abklingzeit der kurzwelligen Bande im Fluoreszenzspektrum sowie die Triplettextinktion von A + Toluol in MCH in Abhängigkeit von der Toluolkonzentration; $c_A = 3 \times 10^{-4}$ M.

c_{Toluol} (Mol/l)	λ_{max} (nm)	I_{max} (rel.Einh.)	τ (nsec)	E_T^{max} -
0 a)	412	48	5,6	0,34
0,02	412,5	53	6,2	-
4,7	415	82	8,9	-
9,4 b)	417	100	10,7	0,12

a) in MCH b) in Toluol

Toluolkonzentration hin. Gestützt wird dieser Befund durch die in der letzten Spalte der Tabelle 11 angegebenen Maximalwerte der Triplettextinktion, die mit steigender Toluolkonzentration abnehmen. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß der Zusatz von Toluol zu A in MCH die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Singulettzustand S_1 und jenem höherangeregten Triplettzustand T_n, über den der unterste Triplettzustand bevölkert wird, vergrößert. Die Folge ist eine Abnahme von k_{isc} mit steigendem Toluolgehalt *).

Die bisherigen Ergebnisse scheinen für A——B als das geeignetere Bezugsmolekül zu A——D zu sprechen. Einen weiteren Hinweis auf die Brauchbarkeit von A——B als Referenzmolekül liefern die Ergebnisse der Laserabsorptionsmessungen. Unter der Annahme

$$k_{isc}(A——D) = k_{isc}(\text{Referenz})$$

$$\varepsilon_T(A——D) = \varepsilon_T(\text{Referenz})$$

erwartet man für das "richtige" Bezugsmolekül die Gültigkeit der Beziehung

$$E_T(A——D) = \frac{\tau(A——D)}{\tau(\text{Referenz})} \cdot E_T(\text{Referenz}). \qquad (48)$$

Die Prüfung der Gleichung (48) anhand experimenteller Daten ergibt, daß die Beziehung in den Lösungsmitteln n-Hexan, MCH und DEE von A——B als Referenz besser erfüllt wird als von A; für A berechnet man etwa doppelt so große Werte für $E_T(A——D)$. Für das Lösungsmittel Toluol findet man erwartungsgemäß für A und A——B vergleichbare Resultate für $E_T(A——D)$.

---

*) In den Lösungsmitteln n-Hexan, MCH und DEE wurde gefunden, daß $k_{isc}(A——B)$ ungefähr halb so groß ist wie $k_{isc}(A)$.

5. Diskussion der Meßergebnisse

5.1. Diskussion der Meßergebnisse von A——D in Lösungsmitteln niedriger Polarität

Die Diskussion der Meßergebnisse von A——D soll unter kritischer Berücksichtigung der in der Einleitung für A——D vorgeschlagenen Reaktionsschemata geschehen. Ein Ziel dabei wird die Bestimmung der eingeführten Geschwindigkeitskonstanten und Quantenausbeuten sein.

Zunächst sollen die Ergebnisse der Untersuchungen an A——D in den niedrigpolaren Lösungsmitteln n-Hexan, MCH und Toluol *) diskutiert werden. Als Bezugsmolekül wird, wenn nicht anders vermerkt, A——B herangezogen.

Bei Betrachtung der für A——D in n-Hexan und MCH in Tabelle 5 angegebenen Meßergebnisse fällt die relativ schwache Löschung der Akzeptorfluoreszenz auf. Aufgrund experimenteller Resultate wissen wir, daß hier gegenüber dem Bezugsmolekül nur die Bildung des Exciplexes als fluoreszenzlöschender Prozeß hinzukommt. Wenn man für den mittleren Abstand a von Akzeptor und Donator in A——D einen Wert von 5 - 7 Å annimmt, erhält man wegen der Beziehung $a = 7{,}35/(c_D)^{1/3}$ eine äquivalente Löschstoffkonzentration c_D von ungefähr 1 M. Mit $k_c = 2 \times 10^{10}\ M^{-1}sec^{-1}$, einem Wert, der aus Untersuchungen an A + D in MCH stammt, ergäbe sich nach der Stern-Vollmer-Gleichung ein Löschgrad Φ_f/Φ_{fo} von etwa 1 : 120, dem ein gemessener Wert von 1 : 2,5 gegenübersteht.

Diese Diskrepanz von gemessenem und nach den Gesetzen der ungehinderten Translationsdiffusion berechnetem Wert läßt darauf schließen, daß die Bildung des Komplexes nicht in

---

*) Hierbei nimmt Toluol wegen der im vorigen Abschnitt aufgezeigten Eigenschaften eine Sonderstellung ein.

einfacher Weise diffusionskontrolliert abläuft wie im getrennten System. Es scheint sicher, daß es wegen der $(CH_2)_3$-Kette, die D an A bindet, im Vergleich zum getrennten System A + D zu einer sterischen Behinderung der Exciplexbildung kommt *). Man kann sich anhand eines Modells von A——D klar machen, daß es für das gestreckte Molekül nur einige ausgezeichnete Wege zur Sandwich-Konfiguration des angeregten Charge-Transfer-Komplexes gibt **).

An dieser Stelle sei auf ein Ergebnis hingewiesen, das man aus dem molekularen Modell von A——D abliest [108,109,14]:

Wenn die aromatischen Ringe von A——D parallel zueinander liegen, befindet sich der Schwerpunkt der positiven Ladung (in etwa das Stickstoffatom) außerhalb des (das Elektron empfangenden) Anthracenteils von A——D. Für den Fall, daß Anthracenmolekül und Stickstoffatom übereinander angeordnet sind, können die aromatischen Ringe aus sterischen Gründen nicht mehr parallel zueinander sein.

Da man aber auf der anderen Seite keine auffälligen Unterschiede zwischen den Fluoreszenzspektren etwa von A——D in MCH und A + D in MCH feststellt, darf man annehmen, daß bereits relativ gemäßigte geometrische Bedingungen zur Bildung des CT-Komplexes ausreichen.

Die experimentellen Ergebnisse der Messungen an A——D erweisen die Zulänglichkeit des in der Einführung vorgestellten Reaktionsschemas für A——D in Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstanten ($\varepsilon \approx 2$). Die folgenden, nach Anregung von

---

*) Über erste Untersuchungen der Kinetik der Exciplexbildung bei Anregung von Anthracen + N,N-dimethylanilin in n-Hexan mit einem Picosekunden-Rubinlaser haben T.J. Chuang und K.B. Eisenthal berichtet [107].

**) Das Gleiche gilt für die Dissoziation des Exciplexes. Die gegenüber dem getrennten System längere Lebensdauer scheint das zu bestätigen.

A——D ablaufenden und durch die jeweils angegebenen Geschwindigkeitskonstante bestimmten Prozesse konnten nachgewiesen werden:

Emissionsspektroskopisch:

1.) $^1A^*——D \longrightarrow A——D \qquad k_f$

2.) $^1(A^-\!\smile\!D^+) \longrightarrow A——D \qquad k_f'$

Laserabsorptionsspektroskopisch:

3.) $^1A^*——D \longrightarrow {}^3A^*——D \qquad k_{isc}$

4.) $^1(A^-\!\smile\!D^+) \longrightarrow {}^3A^*——D \qquad k_{isc}'$

5.) $^1(A^-\!\smile\!D^+) \longrightarrow {}^1(A^{*-}\!\smile\!D^+)$

$^1(A^-\!\smile\!D^+) \longrightarrow {}^1(A^-\!\smile\!D^{*+})$

6.) $^1A^*——D \longrightarrow {}^1A^*——D$

In dieser Liste zeichnen sich die Prozesse 5 und 6 dadurch aus, daß sie in Zustände führen, die wieder sehr schnell in den Ausgangszustand relaxieren.

Die Bildung des beobachteten Exciplexes $^1(A^-\!\smile\!D^+)$ erfolgt mit der Geschwindigkeitskonstante k_c; für die Dissoziation des Exciplexes ist k_c' ein Maß. Beide Größen, k_c und k_c', lassen sich aus den vorliegenden Meßergebnissen ermitteln.

Die Berechnung von k_c geschieht unter Benutzung der Beziehung (14) in Abschnitt 2.3.:

$$k_c = \frac{1}{\tau_o} \cdot (1 + k_c'\tau_o') \cdot (\Phi_{fo}/\Phi_f - 1) \qquad (49)$$

Alle auf der rechten Seite der Gleichung (49) stehenden Größen sind experimentell bestimmt worden. Insbesondere wird der temperaturabhängige Faktor $(1 + k_c' \tau_o')$ aus der

Temperaturabhängigkeit der Meßgröße I_f'/I_f, die in Abb. 20 im logarithmischen Maßstab gegen die reziproke Temperatur 1/T aufgetragen ist, gewonnen. Unter der Annahme, daß der Quotient k_f'/k_f temperaturunabhängig ist, folgt aus Gleichung (14) und (15):

$$\ln \frac{I_f'}{I_f} = \ln \frac{k_c \tau_o'}{1 + k_c' \tau_o'} + \text{const}, \tag{50}$$

woraus sich für den Tieftemperaturbereich ($k_c' \tau_o' << 1$)

$$\ln \frac{I_f'}{I_f} = \ln k_c \tau_o' + \text{const} \tag{51}$$

ergibt.

Die Tatsache, daß der durch Gleichung (51) gegebene Tieftemperaturast (Arrhenius-Ast) der Funktion (50) eine Gerade darstellt, die bis in den Bereich positiver Celsiusgrade extrapoliert werden kann, gestattet eine direkte Bestimmung der Größe $(1 + k_c' \tau_o')$. Für die Differenz $\Delta \ln$ von gemessener und extrapolierter Kurve erhält man

$$\Delta \ln = \ln(1 + k_c' \tau_o'). \tag{52}$$

Die Abklingzeit τ_o' bestimmt man wegen $\tau' = \tau_o'/(1 + k_c' \tau_o')$ mit Hilfe des Ausdrucks

$$\tau_o' = \tau' \cdot e^{\Delta \ln}, \tag{53}$$

wobei τ' die in Abb. 26 dargestellte Temperaturabhängigkeit besitzt.

Für 23° C berechnet man für A——D in n-Hexan und MCH mit

den Gleichungen (49), (52) und (53) die in Tabelle 12 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten k_c und k_c'. Mit diesen Werten läßt sich ferner die Gleichgewichtskonstante der Exciplexbildung $K_c = k_c/k_c'$ bestimmen, und damit wegen der Beziehung $K_c = \exp(-\Delta G_c/kT)$ die freie Bildungsenthalpie ΔG_c dieses Prozesses (Tabelle 12).

Tabelle 12 Geschwindigkeitskonstanten für die Komplexbildung (k_c) und -dissoziation (k_c') sowie Gleichgewichtskonstante K_c und freie Bildungsenthalpie ΔG_c dieses Prozesses für A——D in n-Hexan und MCH.

	n-Hexan	MCH	
k_c	$3{,}0 \times 10^8$	$2{,}5 \times 10^8$	sec^{-1}
k_c'	$0{,}5 \times 10^6$	$0{,}7 \times 10^6$	sec^{-1}
K_c	600	360	
ΔG_c	-0,16	-0,15	eV

Die Werte für ΔG_c, die sich genauso gut aus der Steigung der approximierten Geraden in Abb. 20 ablesen lassen, stehen in völliger Übereinstimmung mit denen, die für die getrennten Systeme *) ermittelt wurden. Mit dem Wert für die Bildungsenthalpie des Exciplexes $\Delta H_c = -0{,}25$ eV [109] erhält man über die Beziehung $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ schließlich für n-Hexan die Größe $T\Delta S = -0{,}09$ eV, die in der Diskussion der Meßwerte in ACN benötigt wird.

Die in Tabelle 12 angegebenen Werte für k_c in n-Hexan und MCH weisen ebenfalls darauf hin, daß die Bildung des Exci-

*) A + D in n-Hexan: [109]; A + D in MCH: diese Arbeit.

plexes nicht nach einfachen diffusionsbestimmten Reaktionen abläuft. Wäre das der Fall, müßte man entsprechend den Viskositäten von n-Hexan (η = 0,305 cP) und MCH (0,678 cP) ein Verhältnis der k_c von etwa 2 : 1 finden. Man bestimmt aber fast gleich große Werte.

Mit Hilfe des Ausdrucks

$$k_f'\tau' = \frac{\Phi_f'}{k_c\tau} , \qquad (54)$$

der mit der auf Seite 109 angegebenen Beziehung für τ' unmittelbar aus den Gleichungen (14) und (15) folgt, berechnet man die Geschwindigkeitskonstante der Exciplex-fluoreszenz von A——D in n-Hexan zu: $k_f' = 3 \times 10^{+6}$ sec^{-1}.

Aus den Werten für k_c' und τ' schätzt man weiter ab, daß bei 23° C etwa 5% aller Exciplexe durch Dissoziation in den ersten angeregten Singulettzustand ^{1}A*——D zurückkehren *).

Dagegen scheint bei A——D in Toluol diese Dissoziation bei Zimmertemperatur noch gar keine Rolle zu spielen. Meßkurve und angepaßte Gerade fallen hier zusammen. Aus der Streuung der Meßpunkte, durch die in Abb. 20 die Gerade gelegt wurde, läßt sich für k_c' eine obere Grenze von 0,05 x 10^6 sec^{-1} abschätzen.

---

*) Auf die Folgen, die dieses "Nachpumpen" des ersten angeregten Singulettzustandes für die Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeiten und -quantenausbeuten nach sich ziehen kann, haben bereits W.R. Ware und H.P. Richter [110] aufmerksam gemacht.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dürfte jedoch ein Fehler durch diesen Effekt vernachlässigbar klein sein

Ebenso auffällig wie dieses Resultat ist ein zweites, das auch A——D in Toluol betrifft.

Für die Geschwindigkeitskonstante der Exciplexbildung in Toluol berechnet man nach Gleichung (54) und mit dem für n-Hexan bestimmten Wert für k_f' einen Wert von $k_c = 3 \times 10^8\ sec^{-1}$.

Wie man leicht prüft, reicht dieser Wert zusammen mit τ_o nicht aus, um das gemessene τ entsprechend $1/\tau = 1/\tau_o + k_c$ zu bestätigen. Wenn man daher nicht von der Annahme über k_f' abgeht, bleibt nur die Vermutung, daß sich bereits in Toluol ein zusätzlicher Löschmechanismus ankündigt, der in den Lösungsmitteln mittlerer und erst recht hoher Polarität die Desaktivierung des angeregten Moleküls $^1A^*$——D beherrscht.

5.2. Diskussion der Meßergebnisse in dem hochpolaren Lösungsmittel ACN

Zwei hervorstechende Resultate bestimmen die Diskussion der Reaktionswege von A——D in dem hochpolaren (ε = 37,5) Lösungsmittel ACN:

Einmal die extrem kleine Akzeptorfluoreszenz-Quantenausbeute Φ_f = 0,0005, der eine mit unseren Methoden nicht mehr meßbare und daher sehr kurze (<< 0,5 nsec) Fluoreszenzabklingzeit zur Seite steht; zum anderen die Tatsache, daß im Laserabsorptionsexperiment keinerlei Anzeichen für die Existenz irgendwelcher Transienten (z.B. Ionen, Moleküle im Triplettzustand) gefunden werden.

Ein drittes, ebenfalls auffälliges Ergebnis, nämlich der Wert von 0,0006 für die Quantenausbeute der Exciplexfluoreszenz Φ_f' , bedarf einer besonders kritischen Deutung; es wird daher weiter unten von neuem aufgegriffen.

Die drei genannten experimentellen Befunde fordern, daß in hochpolaren Lösungsmitteln ein neuer, sehr wirksamer Prozeß zur Desaktivierung des Zustandes ^{1*}A——D beiträgt. Aufgrund der Ergebnisse im getrennten System *) liegt die Vermutung nahe, daß auch hier das Ionenpaar erzeugt wird. Dann aber muß geklärt werden, warum man im Absorptionsexperiment weder das Ionenpaar noch Triplettmoleküle sieht.

Bevor diese Frage diskutiert wird, soll die Größe k_q, die zusätzliche Desaktivierungsrate (s. Abb. 2), die nach Gleichung (16) in polaren Lösungsmitteln, wo die Rückreaktion (k_{-e}) vernachlässigt werden kann, der Bildungsrate des Ionenpaars k_e entspricht, mit Hilfe der Gleichung (18) abgeschätzt

---

*) Im System A + D in ACN konnten sowohl Ionen als auch daraus entstehende Moleküle im Triplettzustand nachgewiesen werden.

werden:

$$k_q \geq (\Phi_{fo}/\Phi_f - k_c\tau_o - 1)/\tau_o. \qquad (55)$$

Vereinfachend wurde bei der Ableitung von Beziehung (55) davon ausgegangen, daß die Dissoziation des Exciplexes (bestimmt durch k_c') keine Rolle spielt. Mit der nach Beziehung (54) berechneten Größe $k_c \leq 3 \times 10^9$ sec^{-1} und den gemessenen Werten für $\Phi_f, \Phi_{fo}(A)$ und $\tau_o(A)$ ermittelt man:

$$k_q \geq 1{,}25 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}.$$

Mit der Angabe für k_q erhält man für den Zustand $^1A^*$——D eine Lebensdauer von $\tau \approx 1/kq \leq 10^{-11}$ sec und eine Quantenausbeute für die Ionenpaarbildung Φ_i von praktisch 1.

Die Tatsache, daß die kleinste, im Laserabsorptionsexperiment meßbare Extinktion $E_{grenz} = 0{,}005$ beträgt (vergl. Abschnitt 4.6.4.), erlaubt eine Abschätzung jener Geschwindigkeitskonstanten, die die Desaktivierung des Ionenpaars bestimmen. Dazu sei zunächst eine mögliche Bevölkerung des Triplettzustands über das Ionenpaar diskutiert. Dieser Prozeß habe die Bildungsrate k_{it} - sie wurde nicht in Abb. 2 aufgenommen - und die Quantenausbeute

$$\Phi_{it} = \Phi_i \cdot \frac{k_{it}}{k_{it} + k_r + k_{-e}}, \qquad (56)$$

wobei k_r den Übergang des Ionenpaars in den Grundzustand und k_{-e} die Rückreaktion in den ersten angeregten Singulettzustand bestimmen. Für A——D in ACN sei $k_r >> k_{-e}$ angenommen.

Da im Absorptionsexperiment keine Moleküle im Triplettzu-

stand nachgewiesen wurden, muß für die Triplettquantenausbeute gelten: $\Phi_{it} \leq 0{,}01$ *). Unter Benutzung von (56) gelangt man damit zu der Ungleichung

$$k_r \geq 100\, k_{it}.$$

Das Vorhaben, auch den zweiten absorptionsspektroskopischen Befund in diese Abschätzung einzubeziehen, stößt auf Schwierigkeiten. Der zeitliche Verlauf der Ionenkonzentration $c_i(t)$ fällt nämlich in den Faltungsbereich der erzeugenden Funktion $c_s(t)$ (s. Abb. 29), so daß auch die Extinktion $E_i(t) = \varepsilon_i c_i(t)d$ keiner einfachen Zeitfunktion folgt **) und daher auch nicht proportional Φ_i ist.

Man ist daher auf Abschätzungen über den Wert von k_r angewiesen. Überlegungen, die vergleichbare getrennte Systeme betreffen, lassen einen Wert von $k_r \approx 10^9$ sec^{-1} erwarten. Damit ergäbe sich die Geschwindigkeitskonstante der Triplettbildung aus dem Ionenpaar zu $k_{it} \leq 10^7$ sec^{-1}.

Im Gegensatz zum getrennten System, in dem die erzeugten Ionen auseinanderdiffundieren können, um in der Folge durch diffusionsbestimmte Rekombination ($k_d \approx 4 \times 10^{10}$ M^{-1} sec^{-1}) Moleküle im Triplettzustand zu bilden [19], fehlt dem Ionenpaar des geketteten Moleküls offenbar die Zeit (von etwa 10^{-8} bis 10^{-7} sec) zu der für den Übergang aus einem Singulett- in einen Triplettzustand nötigen Spinumkehr.

Weitere Schlüsse auf die Vorgänge, die bei Anregung von A——D in ACN ablaufen, gestattet der experimentell bestimmte Wert

---

*) Dieser Wert für die Triplettquantenausbeute berechnet sich aus den an A in ACN gemessenen Größen $E_T^{max} = 0{,}26$ und $\Phi_{isc} = 1 - \Phi_f = 0{,}5$ sowie $E_{grenz} = 0{,}005$.

**) Nur für den Fall, daß $\tau_i = 1/(k_r + k_{it} + k_{-e}) \ll \tau$ erfüllt ist, gilt in guter Näherung die einfache Beziehung $E_i(t) \propto c_i(t) = \Phi_i \tau_i c_s(t)$ [103].

für die Abklingzeit der Exciplexfluoreszenz von $\tau' = 9$ nsec. Da nicht zu erwarten ist, daß k'_f und k'_{isc} - die Geschwindigkeitskonstanten, die den strahlenhaften Übergang des Exciplexes in den Grundzustand bzw. den strahlungslosen in den Triplettzustand beschreiben - stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängen, deutet der auffallend kleine Wert für τ' (ACN) auf einen neuen Reaktionsweg aus dem Exciplex hin. In Frage kommt hier der Übergang in das Ionenpaar, für den man die Geschwindigkeitskonstante $k'_e = 10^8\ sec^{-1}$ berechnet. Dieser Prozeß würde die Desaktivierung des Exciplexes beherrschen, da $k'_f \approx 3 \times 10^6\ sec^{-1}$ und $k'_{isc} \approx 5 \times 10^6\ sec^{-1}$ (aus den Messungen an A——D in n-Hexan und MCH ermittelt) gegenüber k'_e unbedeutend sind.

Der experimentelle Befund, daß sich die Intensität der Akzeptorfluoreszenz zwischen $+40^{\circ}$ C und -40° C so gut wie nicht ändert, zeigt, daß die Rate k_q in diesem Temperaturbereich als Konstante anzusehen ist und daß andere, gegebenenfalls temperaturabhängige Prozesse auch bei von 23° C abweichenden Temperaturen keine Rolle spielen. - Die Intensität der Exciplexfluoreszenz nimmt in diesem Temperaturbereich leicht ab. Im folgenden soll die Frage nach der Herkunft der Exciplexe diskutiert werden:

Von vornherein ist nicht sicher zu sagen, ob es sich um die Emission aus Exciplexen handelt, die über den ersten angeregten Singulettzustand mit k_c erzeugt wurden. Es ist durchaus denkbar, daß im Grundzustand vorliegende Komplexe zur Fluoreszenz angeregt werden.

Ein Vergleich der Meßergebnisse von A——D in ACN mit denen in n-Hexan gestattet eine Aussage über den Anteil α der aus dem Grundzustandskomplex gebildeten Exciplexe an der Gesamtzahl aller angeregten Moleküle. Hierbei wird angenommen, daß Grundzustandskomplexe in der Bilanz der Quantenausbeuten in n-Hexan keine Rolle spielen.

Die Abschätzung von α geht von dem Differentialgleichungssystem (6) aus, das für die gegenüber (7) modifizierten Anfangsbedingungen

$$\rho\,(0) = 1 - \alpha \qquad\qquad \rho'(0) = \alpha \tag{57}$$

zu lösen ist. Ein Ausdruck, der in der Folge analog zu Gleichung (19) gewonnen wird, führt unter Benutzung der Beziehung (14) für A——D in n-Hexan zu einer Bestimmungsgleichung für α:

$$\frac{\Phi_f'(ACN)}{\Phi_f'(Hex)} = \frac{\Phi_{fo}'(ACN)}{\Phi_{fo}'(Hex)} \cdot \frac{(\alpha + k_c \tau_o\, \Phi_f/\Phi_{fo})_{ACN}}{(1 - \Phi_f/\Phi_{fo})_{Hex}} . \tag{58}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich unter der Annahme, daß $k_f'(Hex)/k_f'(ACN) \geq 1$, und durch Einsetzen der gemessenen Größen eine untere Grenze für α:

$$\alpha \geq (0{,}015 \pm 0{,}005).$$

Das Ergebnis besagt, daß etwa 1,5% aller angeregten Moleküle aus dem Grundzustandskomplex entstanden sein müßten, um zu der gemessenen Exciplexfluoreszenz-Quantenausbeute zu führen. Nur wenn die Extinktionskoeffizienten der Übergänge in die angeregten Zustände $^1(\overset{\delta+}{A}——\overset{\delta-}{D})$ und $^1(A^- D^+)$ gleich groß wären, würde der gleiche Prozentsatz aller im Grundzustand vorhandenen Moleküle als intramolekularer Komplex vorliegen.

Aus $\alpha \geq 0{,}015$ folgt für K_g, die Gleichgewichtskonstante der Grundzustandskomplexbildung, wegen $K_g = \alpha/(1 - \alpha)$ ein Wert von 0,015 und daraus für die Änderung der freien Enthalpie in diesem Prozeß $\Delta G_g \leq 0{,}11$ eV. Unter der sinnvollen Annahme, daß die Bildungsentropien des angeregten

und des Grundzustandskomplexes gleich groß sind, ergibt sich für die Bildungsenthalpie des Grundzustandskomplexes $\Delta H_g \leq 0{,}02$ eV.

Für -40° C berechnet man für α einen Wert von 0,006, der in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund steht, daß die Intensität der Exciplexfluoreszenz mit sinkender Temperatur abnimmt.

Im folgenden soll zu einem Mechanismus Stellung genommen werden, den M. Ottolenghi und Mitarbeiter [111] in die Diskussion ihrer Meßergebnisse an vergleichbaren getrennten Systemen eingeführt haben. Danach kann die p r o m p t e Triplettbildung außer aus dem ersten angeregten Singulettzustand $^1\overset{*}{A}$——D auch aus einem nichtrelaxierten, angeregten Komplex erfolgen. In polaren Lösungsmitteln stünde dieser Prozeß in Konkurrenz zu der Bildung des Ionenpaars.

Unsere Beobachtung, daß bei Anregung von A——D in ACN keine Moleküle im Triplettzustand nachweisbar sind und daß andererseits die Bildung des Ionenpaars die Desaktivierung des ersten angeregten Singulettzustands beherrscht, läßt den Schluß zu, daß der von Ottolenghi geforderte Mechanismus der Triplettbildung auf alle Fälle nicht für A——D in ACN zutrifft.

Aber auch in den anderen benutzten Lösungsmitteln finden sich keine Anzeichen für nach dem Ottolenghi-Mechanismus gebildete Triplettmoleküle. In Abschnitt 4.6.4. wurde bereits gesagt, daß die im Laserabsorptionsexperiment bestimmte Rate an prompt erzeugten Triplettmolekülen innerhalb der Fehlergrenzen allein mit einem intersystem crossing aus dem Zustand $^1\overset{*}{A}$——D erklärbar ist.

5.3. Diskussion der Meßergebnisse in Lösungsmitteln mittlerer Polarität

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Messungen an A——D in den mittelpolaren Lösungsmitteln DEE (ε = 4,3), DME (7,2) und THF (7,4) interpretiert werden.

Die Beobachtung, daß die Quantenausbeute der Akzeptorfluoreszenz innerhalb dieser Lösungsmittelserie um einen Faktor 20 abnimmt (gemessen an n-Hexan sogar um einen Faktor 100), kann wie bereits in ACN mit einer zunehmenden Bevölkerung des Ionenzustands ($^2A^{-2}D^+$) erklärt werden. Begleitet wird diese Abnahme von einer beträchtlichen Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Zustands $^1A^*$——D.

Daneben steht ein ebenfalls interessantes Ergebnis: Die Quantenausbeute der Exciplexfluoreszenz nimmt - wenn man von dem Wert für DME, der mit 0,06 etwas aus der Reihe fällt, absieht - von A——D in n-Hexan bis A——D in THF nur auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes ab, nämlich von 0,25 in n-Hexan auf 0,11 in THF (s. Abb. 12). - Die aus den Laserabsorptionsmessungen gewonnenen Werte für E_T' und E_{CT}' stehen in befriedigendem Einklang mit diesen Resultaten (vergl. auch Tabelle 10). Die Tatsache, daß E_T' und E_{CT}' sogar leicht ansteigen, ließe sich bereits mit einer schwachen, gegenläufigen Abhängigkeit von k_f' und k_{isc}' von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels erklären, ein Einfluß, der sich kaum auf die Werte für τ' auswirken würde.

Diese experimentellen Befunde lassen sich qualitativ fassen, wenn man mit Hilfe der Gleichung (54) die Größe k_c, die Geschwindigkeitskonstante der Exciplexbildung, und danach k_q, die Löschrate über das Ionenpaar, mit der Beziehung $1/\tau = 1/\tau_o + k_c + k_q$ berechnet. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Tabelle 13 zusammengestellt, in die zum Vergleich die Werte für A——D in n-Hexan, MCH, Toluol und ACN mit aufgenommen wurden.

Tabelle 13 Bildungsrate des Exciplexes (k_c), Löschrate des ersten angeregten Singulettzustands über das Ionenpaar (k_q) für A——D in allen verwendeten Lösungsmitteln (ε = Dielektrizitätskonstante); T = 23° C.

Lösungsmittel	ε	$k_c/10^8 \times sec^{-1}$	$k_q/10^8 \times sec^{-1}$
n-Hexan	1,9	3,0	-
MCH	2,1	2,5	-
Toluol	2,3	3,0	2,8
DEE	4,3	5	7,8
DME	7,2	60	300
THF	7,4	90	260
ACN	37,5	(30)	1250

Besonders bemerkenswert ist das Ansteigen der Werte für k_c mit zunehmender Lösungsmittelpolarität. Eine Erklärung für dieses Verhalten liegt in der sicher nicht unvernünftigen Annahme, daß die Ladungsübertragung zwischen Donator und Akzeptor als ein Schritt auf dem Weg zum CT-Komplex in Lösungsmitteln mittlerer bis hoher Polarität bereits aus relativ großer Entfernung der Partner erfolgen kann. Danach kommt es wegen der nun zwischen den Komponenten wirkenden Coulombschen Kräfte rasch zum Ausbilden der endgültigen Sandwich-Konfiguration des CT-Komplexes.

Die Exciplexbildung steht, wie man Tabelle 13 entnimmt, im Bereich mittlerer Lösungsmittelpolarität in Konkurrenz mit der Bildung des Ionenpaars und dessen anschließender Desaktivierung durch Übergang in den Grundzustand. Erst im hochpolaren ACN dominiert der durch k_q bestimmte Mechanismus.

Besonderes Interesse verdienen die temperaturabhängigen Fluoreszenz- und Lebensdauermessungen an A——D in mittelpolaren Lösungsmitteln, wie das Beispiel von A——D in DEE zeigen möge.

Während sich die Intensität der Exciplexfluoreszenz von A——D in DEE in Abhängigkeit von der Temperatur wie A——D in n-Hexan verhält (vergl. Abb. 17 und 19), bleibt die Akzeptorfluoreszenz über einen weiten Temperaturbereich (200 bis 300° K) hinweg nahezu konstant. Die Fluoreszenz von A und A——B in DEE nimmt aber erwartungsgemäß mit sinkender Temperatur zu (Abb. 18).

Dieses Ergebnis besagt, daß k_q in dem Maße mit sinkender Temperatur zunehmen muß, wie k_c und k_{isc} abnehmen. Um welche Beträge es sich hierbei handelt, ergibt die Abschätzung der Werte für k_c, k_q und k_{isc} für 200° K.

Ausgehend von $k_c(300^\circ\ K) = 5 \times 10^8\ sec^{-1}$, dem Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Exciplexbildung bei Raumtemperatur, berechnet man mit Hilfe der Temperaturfunktionen von I_f'/I_f und τ' (Abb. 20 und Abb. 26) den Wert für 200° K: $k_c(200^\circ\ K) = 1{,}5 \times 10^8\ sec^{-1}$. Hiermit und mit den temperaturabhängigen Werten von Φ_f (Abb. 19), Φ_{fo} (Abb. 18) und τ_o (Abb. 25) bestimmt man schließlich k_q (200° K) = $13 \times 10^8\ sec^{-1}$ (gegenüber k_q (300°K) = $7{,}8 \times 10^8\ sec^{-1}$). Die Triplettbildungsrate k_{isc} verringert sich dabei von etwa $8 \times 10^7\ sec^{-1}$ auf $2 \times 10^7\ sec^{-1}$.

Eine Deutung dieses Befundes wird etwas erleichtert, wenn man die freien Bildungsenthalpien ΔG_e und ΔG_c für das Ionenpaar bzw. den Exciplex einführt.

Eine Berechnung dieser thermodynamischen Größen ist für das gekettete Molekül nicht ohne weiteres möglich, da die Ableitung der hierzu benutzten Beziehungen von einfachen, elektrostatischen Modellen ausgeht (die sicher nicht mehr

für A——D anwendbar sind) und da ferner eine Reihe grundlegender Größen über das Verhalten von A——D noch nicht bekannt ist. Daher soll ΔG_e zunächst für das getrennte System berechnet und dann mit der nötigen Vorsicht auf das gekettete Molekül übertragen werden. Zur Berechnung von ΔG_c werden sowohl an A——D als auch an A + D gemessene Größen herangezogen.

Die Größe ΔG_e läßt sich für das getrennte System in guter Näherung nach der bekannten Beziehung [112]

$$\Delta G_e = (E_D^{Ox} - E_A^{Red}) + \Delta\Delta G_{solv} - \frac{e_o^2}{\varepsilon a} - {}^1\Delta E_{o,o}^{*} \qquad (59)$$

berechnen. In Gleichung (59) bedeuten:

E_D^{Ox} : Oxydationspotential von D (gemessen in ACN),

E_A^{Red} : Reduktionspotential von A (gemessen in ACN),

$\Delta\Delta G_{solv}$: Korrekturglied, das der Tatsache Rechnung trägt, daß E_D^{Ox} und E_A^{Red} in ACN gemessen wurden, aber für ein Lösungsmittel der Dielektrizitätskonstante ε eingesetzt werden,

$\frac{e_o^2}{\varepsilon a}$: Coulomb-Energie, die frei wird, wenn man die Radikalionen in einem Dielektrikum mit ε auf den Begegnungsabstand a zusammenführt (e_o = Elementarladung),

${}^1\Delta E_{o,o}^{*}$: Energiedifferenz zwischen niedrigstem Schwingungsniveau des angeregten Elektronenzustands und dem Grundzustand.

Mit den Werten $E_D^{Ox} = 0{,}65$ eV *), $E_A^{Red} = -1{,}98$ eV und $^1\Delta E_{o,o}^* = 3{,}18$ eV und unter der Annahme, daß der Begegnungsabstand a = (6 ± 1) Å und daß der Durchmesser der solvatisierten Ionen $r_+ \approx r_- \approx r = (3{,}1 \pm 0{,}4)$ Å (diese Größe wird zur Berechnung von $\Delta\Delta G_{solv}$ mit Hilfe der Bornschen Gleichung benötigt), ergibt sich nach Gleichung (59):

$$\Delta G_e = \frac{2{,}3 \pm 0{,}3}{\varepsilon} - (0{,}67 \pm 0{,}02)\ (\text{eV}). \qquad (60)$$

Die Dielektrizitätskonstante von DEE hängt in starkem Maße von der Temperatur ab; sie beträgt bei 300° K 4,3 und bei 200° K 7,4 [113]. Wegen der zwischen den Radikalionen liegenden Methylenkette ist die effektive Dielektrizitätskonstante tatsächlich etwas geringer. Rechnet man mit

$$\varepsilon_{eff}(300^\circ\ \text{K}) = 4{,}0$$

$$\varepsilon_{eff}(200^\circ\ \text{K}) = 6{,}7\ ,$$

so erhält man mit Gleichung (60):

$$\Delta G_e\ (300^\circ\ \text{K}) = (-0{,}10 \pm 0{,}10)\ \text{eV}$$

$$\Delta G_e\ (200^\circ\ \text{K}) = (-0{,}33 \pm 0{,}10)\ \text{eV}.$$

Eine Temperaturerniedrigung von 300° K auf 200° K bewirkt also eine nicht unerhebliche energetische Absenkung des Niveaus des Ionenpaars um 0,23 eV. Dieses Ergebnis ist auf alle Fälle sinnvoll, da in Übereinstimmung mit $\Delta S_e = -d\Delta G_e/dT$ ein negativer Entropiewert für die Ionenpaarbildung zu erwarten ist.

---

*) Dieser Wert und alle folgenden, zur Berechnung von ΔG_e benutzten Werte gehen auf eine persönliche Mitteilung von A. Weller zurück.

Für ΔG_c, die freie Bildungsenthalpie des Exciplexes, gilt in einem Lösungsmittel der Dielektrizitätskonstante ε:

$$\Delta G_c(\varepsilon) = \Delta G_c(\text{n-Hexan}) - \frac{\mu^2}{\rho^3}\left[\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - 0{,}186\right], \qquad (61)$$

wobei der Wert 0,186 aus dem Ausdruck $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ für n-Hexan folgt *).

Mit dem gemessenen Wert ΔG_c(n-Hexan) = -0,16 eV (s. Tabelle 13) und $\mu^2/\rho^3 = 0{,}56$ eV[109] erhält man:

$$\Delta G_c(4{,}3) = -0{,}25 \text{ eV}.$$

Bei 200° K ist

$$\Delta G_c(\text{n-Hexan}) = \Delta H_c(\text{n-Hexan}) - T\Delta S_c(\text{n-Hexan}) =$$

$$= -0{,}25 - 200 \cdot (-0{,}0003) = \underline{-0{,}19 \text{ eV}}$$

und die Dielektrizitätskonstante von DEE $\varepsilon = 7{,}4$ (die von n-Hexan ist 2,0), so daß sich nach Gleichung (61) ergibt:

$$\Delta G_c(\text{DEE}) = -0{,}19 - 0{,}56 \cdot (0{,}405 - 0{,}200) = \underline{-0{,}30 \text{ eV}}.$$

Aus diesen Ergebnissen soll zunächst folgende allgemeine Aussage abgeleitet werden:
Die Absenkung des Energieniveaus des Ionenpaars bei Erhöhung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (nach Glei-

*) In Gleichung (61) ist μ das Dipolmoment und ρ der Kirkwood-Radius des angeregten Komplexes.

chung (60)) sollte dazu führen, daß der Übergang aus dem ersten angeregten Singulettzustand in das Ionenpaar an Bedeutung gewinnt.

Dieser Effekt sollte sich in einem Anwachsen der Geschwindigkeitskonstante k_q bemerkbar machen. Die Werte für k_q in Tabelle 13 erfüllen diese Forderung, wenn man von DEE über THF nach ACN geht.

Auf der anderen Seite erwartet man wegen der schwachen Änderung von ΔG_c, daß die Prozesse, die von dem Exciplex ausgehen, weitgehend unberührt bleiben. Die Tatsache, daß τ', die Lebensdauer des Exciplexes, keinen auffälligen Gang mit der Lösungsmittelpolarität zeigt (vergl. Tabelle 5), scheint diese Erwartung zu bestätigen.

Insbesondere lassen sich die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen an A——D in DEE in dieser Weise deuten. Man kann innerhalb der Fehlergrenzen,und da die Änderung der freien Enthalpie im Elektronenübertragungsprozeß wegen der Fixierung von Akzeptor und Donator im geketteten Molekül nur kleiner als im getrennten System sein kann,annehmen:

$$\Delta G_e(300^\circ\ K) \approx 0 \qquad\qquad \Delta G_e(200^\circ\ K) \approx -0{,}23\ eV.$$

Mit dieser Annahme ergibt sich für die Lage von Ionenpaar und Exciplex das in Abb. 45 dargestellte, temperaturabhängige Energieschema.

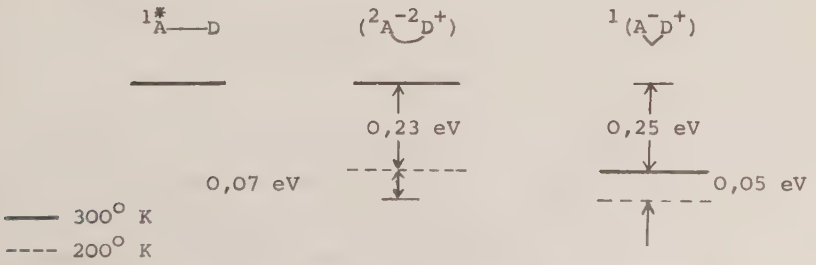


Abb. 45 Energetische Lage von Exciplex und Ionenpaar von A——D in DEE bei 300° K (——) und bei 200° K (---).

Aus der oben für DEE gemachten Annahme $\Delta G_e(300^\circ K) \approx 0$ folgt für die Gleichgewichtskonstante K_e der Ionenpaarbildung wegen

$$K_e = k_e/k_{-e} = e^{-\Delta G_e/kT} \qquad (62)$$

bei 300° K ein Wert von $K_e(300^\circ K) \approx 1$ und damit $k_e \approx k_{-e}$.

Wegen Beziehung (16) resultiert weiter $k_q \approx K_e \cdot k_r \approx k_r$, woraus mit dem Wert für k_q aus Tabelle 13 folgt: $k_r \approx 8 \times 10^8$ sec^{-1}.

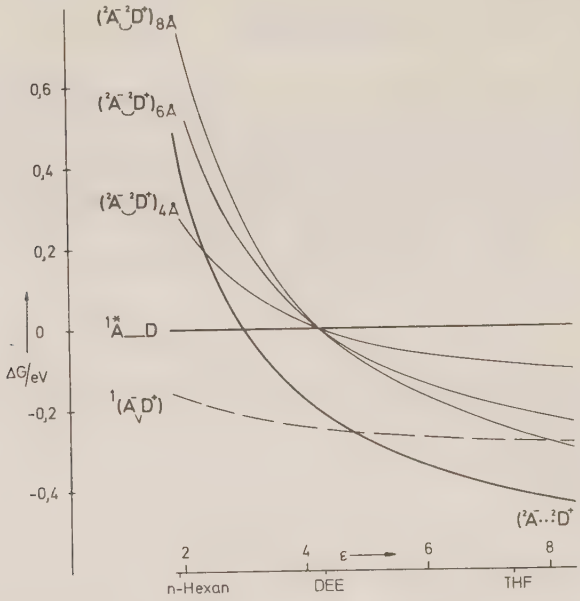


Abb. 46 Änderung der freien Enthalpie ΔG bei Bildung des Exciplexes $^1(A^-D^+)$ sowie des Ionenpaars $(^2A^-..{}^2D^+)$ des getrennten Systems und $(^2A^{-2}D^+)$ des geketteten Moleküls (Parameter: Begegnungsabstand a), bezogen auf das Niveau von $^1A^*\!-\!D$.

Setzt man in Gleichung (62) den Wert $\Delta G_e(200^\circ K) = -0{,}23$ eV ein, so erhält man $K_e = 7 \times 10^5$, entsprechend $k_e \approx 7 \times 10^5 \, k_{-e}$. Für k_q ergibt sich dann: $k_q \approx k_e$, woraus mit dem oben ermittelten Wert für k_q auf ein $k_e = 13 \times 10^8 \, sec^{-1}$ zu schließen ist. In jedem Fall aber gilt, daß $k_e\,(300^\circ K) > k_e\,(200^\circ K)$ ist.

Auf der Grundlage der Gleichungen (60) und (61) wurden für einen Bereich der Dielektrizitätskonstante von 2 bis 8 die Größen ΔG_e und ΔG_c berechnet und in Abb. 46 graphisch dargestellt. In die Auftragung wurde einmal die Bildungsenthalpie des Ionenpaars im getrennten System aufgenommen; ferner die Änderung der freien Enthalpie bei der Bildung des Exciplexes sowie für drei verschiedene Werte des Begegnungsabstandes a (4, 6 und 8 Å) die bei $\varepsilon = 4{,}3$ durch die Gerade $\Delta G = 0$ (gegeben durch den Zustand $^1A^*$——D) gehenden Kurven für ΔG_e des geketteten Moleküls.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde mit fluoreszenz- und laserabsorptionsspektroskopischen Methoden die i n t r a molekulare Heteroexcimerenbildung am Beispiel des 1-(9-Anthryl)-3-(p-N,N-dimethylaminophenyl)-propans untersucht, in dem Elektronakzeptor und -donator, durch eine Methylenkette getrennt, vorliegen.

Dabei konnte gezeigt werden, daß die Bildungsrate des Heteroexcimers k_c in starkem Maße von der Dielektrizitätskonstante ε des Lösungsmittels abhängt. Für n-Hexan ($\varepsilon = 1,9$) wurde $k_c = 3 \times 10^8$ sec^{-1} gefunden, für Tetrahydrofuran ($\varepsilon = 7,4$) $k_c = 9 \times 10^9$ sec^{-1}. Daraus kann geschlossen werden, daß in Lösungsmitteln höherer Polarität keine Sandwich-Konfiguration von Akzeptor und Donator hergestellt sein muß, um es zur Bildung eines Exciplexes kommen zu lassen. Offenbar erfolgt die Elektronenübertragung hier bereits aus relativ großer Entfernung der Partner.

Weiter wurde aufgrund von Fluoreszenzquantenausbeute- und Lebensdauermessungen eine Aussage über einen Mechanismus gemacht, der mit steigender Lösungsmittelpolarität den ersten angeregten Singulettzustand des untersuchten Moleküls zunehmend desaktiviert. Die Geschwindigkeitskonstante k_q dieses Prozesses liegt zwischen $k_q = 8 \times 10^8$ sec^{-1} in Diäthyläther ($\varepsilon = 4,3$) und $k_q \geq 1,25 \times 10^{11}$ sec^{-1} in Acetonitril ($\varepsilon = 37,5$). Aus dem letzten Ergebnis ermittelt man eine Lebensdauer des ersten angeregten Singulettzustands in Acetonitril von $\tau \approx 8$ psec.

Es wird angenommen, daß dieser Löschmechanismus aus einem Übergang in das energetisch tiefer liegende Ionenpaar besteht, das anschließend rasch in den Grundzustand desaktivieren muß, da es im Laserabsorptionsexperiment nicht nachgewiesen wird. Für die Geschwindigkeitskonstante k_r des letzten dieser

Schritte wurde ein Wert von $k_r \approx 8 \times 10^8$ sec^{-1} abgeschätzt.

Für Diäthyläther wurde ferner die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_q und k_c gemessen. Es ergab sich mit sinkender Temperatur eine erhebliche Zunahme von k_q, die mit einer energetischen Absenkung des Ionenpaars begründet und auf thermodynamischer Grundlage diskutiert wird. - Die Konstante k_c nimmt erwartungsgemäß ab, wenn man die Temperatur erniedrigt.

Laserabsorptionsmessungen dienten dazu, den Aufbau und das Verschwinden kurz- und langlebiger Zwischenprodukte im Nanosekundenbereich zu verfolgen. Insbesondere konnte gezeigt werden, daß ein erheblicher Anteil der Moleküle im Triplettzustand verzögert über den Exciplex erzeugt wird. Die Rate der über den ersten angeregten Singulettzustand gebildeten Triplettmoleküle nimmt mit steigender Polarität des Lösungsmittels entsprechend dem Löschgrad der Akzeptorfluoreszenz ab.

Es konnte kein Hinweis darauf gefunden werden, daß Triplettmoleküle nach einem von M. Ottolenghi und Mitarbeitern [111] vorgeschlagenen Mechanismus aus einem nichtrelaxierten, angeregten Komplex gebildet werden.

In Acetonitril konnten absorptionsspektroskopisch keine Intermediärprodukte nachgewiesen werden, offenbar weil der durch k_q bestimmte Löschmechanismus die Desaktivierung des primär angeregten Moleküls beherrscht.

Außerdem wurde im einzelnen auf die Diskrepanz zwischen eigenen und von N. Mataga und Mitarbeitern [14] an dem obengenannten Molekül erzielten Ergebnissen eingegangen.

7. Literaturverzeichnis

(1) Th. Förster, K. Kasper, Z.physik.Chem.N.F. 1, 275 (1954)

(2) G. Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961

(3) B. Stevens, E. Hutton, Nature (London) 186, 1045 (1960)

(4) H. Leonhardt, A. Weller, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 67, 791 (1963)

(5) H. Beens, H. Knibbe, A. Weller, J.Chem.Phys. 47, 1183 (1967)

(6) A. Weller, in "Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics" (Nobel-Symposium 5), S. Claesson ed., Almqvist & Wiksell, Stockholm 1967

(7) F. Hirayama, J.Chem.Phys. 42, 3163 (1965)

(8) M.T. Vala, jr., J. Haebig, S.A. Rice, J.Chem.Phys. 43, 886 (1965)

(9) L.J. Basile, Trans.Faraday Soc. 60, 1702 (1964)

(10) E.A. Chandross, C.J. Dempster, J.Am.Chem.Soc. 92, 3586 (1970)

(11) E.A. Chandross, H.T. Thomas, Chem.Phys.Lett. 9, 393 (1971)

(12) J. Eisinger, M. Guéron, R.G. Schulmann, T. Yamane, Proc. Nat.Acad.Sci.U.S. 55, 1015 (1966)

(13) N.J. Leonhard, H. Iwamura, J. Eisinger, Proc.Nat.Acad. Sci.U.S. 64, 352 (1969)

(14) T. Okada, T. Fujita, M. Kubota, S. Masaki, N. Mataga, R. Ide, Y. Sakata, S. Misumi, Chem.Phys.Lett. 14, 563 (1972)

(15) H. Leonhardt, A. Weller, Z.physk,Chem.N.F. 29, 277 (1961)

(16) H. Knibbe, K. Röllig, F.P. Schäfer, A. Weller, J.Chem. Phys. 47, 1184 (1968)

(17) H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 67, 257 (1968)

(18) H. Schomburg, Diplomarbeit, Göttingen 1971

(19) H. Schomburg, H. Staerk, A. Weller, Chem.Phys.Lett. 21, 433 (1973); ibid. 22, 1 (1973)

(20) N. Mataga, K. Enzumi, T. Okada, Mol.Phys. 10, 201 (1966)

(21) C.R. Goldschmidt, M. Ottolenghi, Chem.Phys.Lett. 4, 570 (1970)

(22) C.R. Goldschmidt, M. Ottolenghi, J.Chem.Phys. 74, 2041 (1970)
(23) R. Potashnik, C.R. Goldschmidt, M. Ottolenghi, A. Weller, J.Chem.Phys. 55, 5344 (1971)
(24) E.C. Lim, J.D. Laposa, J.M.H. Yu, J.Mol.Spectr. 19, 412 (1966)
(25) A. Weller, Z.Phys.Chem.N.F. 15, 438 (1958)
(26) A. Weller, Pure Appl.Chem. 16, 115 (1968)
(27) H. Knibbe, Dissertation, Amsterdam 1969
(28) H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, Ber. Bunsenges.phys.Chem. 73, 839 (1969)
(29) D. Rehm, A. Weller, Israel J. Chem. 8, 259 (1970)
(30) H. Staerk, Dissertation, München 1969
(31) H. Schomburg, H. Staerk, Ber.Bunsenges.physik.Chem., in Vorbereitung
(32) R. Norrish, G. Porter, Nature 164, 658 (1949)
(33) G. Porter, Proc.Roy.Soc. A200, 284 (1950)
(34) J.R. Novak, M.W. Windsor, J.Chem.Phys. 47, 3075 (1967); J.R. Novak, M.W. Windsor, Proc.Roy.Soc. A308, 95 (1968)
(35) A. Müller, Naturforsch. 23a, 946 (1968)
(36) C. Bowness, Appl.Opt. 4, 103 (1965)
(37) R. Hellwarth, in "Advances in Quantum Electronics", J. Singer ed., Columbia University Press, New York 1961; F.J. McClung, R. Hellwarth, J.Appl.Phys. 33, 828 (1962)
(38) D. Hull, Appl.Opt. 5, 1342 (1966)
(39) M. Keller, A. Engel, ZAMP 20, 570 (1969)
(40) P. Kafalas, J.I. Masters, E.M.E. Murray, J.Appl.Phys. 35, 2349 (1964)
(41) B.H. Soffer, J.Appl.Phys. 35, 2551 (1964)
(42) F. Pockels, Abhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 39, 1 (1893)
(43) B. Zwicker, P. Scherrer, Hel.Phys.Acta 16, 214 (1943)
(44) B.H. Billings, J.Opt.Soc.Am. 39, 797 (1949)
(45) R.W. McQuaid, Appl.Opt. 2, 320 (1963)
(46) I.P. Kaminov, E.H. Turner, Proc.IEEE 54, 1374 (1966)
(47) M. Michon, H. Guillet, D. Le Goff, S. Raynaud, Rev. Sci. Instr. 40, 263 (1969)

(48) R.P. Hilberg, W.R. Hook, Appl.Opt. 9, 1939 (1970)
(49) M. Bass, H.H. Barrett, IEEE J. Quantum Electronics Q.E.8, 338 (1972)
(50) L. Bergmann, C. Schaefer, "Lehrbuch der Experimentalphysik", de Gruyter, Berlin 1959, 3.Bd., 1. Teil, S. 386
(51) P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Phys. Rev.Lett. 7, 118 (1961);
J.A. Giordmaine, Phys.Rev.Lett. 8, 19 (1962);
P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, C.M. Savage, Phys. Rev.Lett. 8, 20 (1962)
(52) P.A. Franken, J.F. Ward, Rev.Mod.Phys. 35, 23 (1963)
(53) A.M. Bonch-Bruevich, V.A. Khodovoi, Sov.Phys.Uspekhi 85, 1 (1965);
N. Bloembergen, Nonlinear Optics, Benjamin, New York-Amsterdam 1965;
R.W. Minck, R.W. Terhune, C.C. Wang, Appl.Opt. 5, 1595 (1966)
(54) J.P. van der Ziel, N. Bloembergen, Phys.Rev. 135, A1662 (1964)
(55) F. Zernike, jr., J.Opt.Am. 54, 1215 (1964)
(56) R.A. Phillips, J.Opt.Soc.Am. 56, 629 (1966);
M. Yamzaki, T. Ogawa, J.Opt.Soc.Am. 56, 1407 (1966)
(57) H. Staerk, H. Meyer, H. Schomburg, unveröffentlichte Ergebnisse
(58) H. Schomburg, persönliche Mitteilung
(59) L.M. Bollinger, G.E. Thomas, Rev.Sci.Instr. 32, 1044 (1961)
(60) Y. Koechlin, Comptes rendus 252, 391 (1961)
(61) T. Binkert, H.P. Tschanz, P.E. Zinsli, J.Luminescence 5, 187 (1972)
(62) J.B. Birks, in "Progress in Reaction Kinetics", G. Porter ed., Pergamon, New York 1967, Bd.4, S.277 ff.
(63) H.R. Stadelmann, J.Luminescence 3, 143 (1970)
(64) W.R. Ware, in "Creation and Detection of the Excited State", A.A. Lamola ed., M. Dekker, New York 1971, Bd. 1 Teil A, S. 239 ff.;
C. Lewis, W.R. Ware, L.J. Doemeny, T.L. Nemzek, Rev.Sci. Instr. 44, 107 (1973)
(65) D.G. Thomas et al., JACS 68, 895 (1946)

(66) E. Lippert, W. Nägele, I.Seibold-Blankenstein, U. Staiger, W. Voss, Z.Anal. Chem. 170, 1 (1959)
(67) W.H. Melhuish, J.Phys.Chem. 64, 762 (1960)
(68) P. Rosen, G.M. Edelman, Rev.Sci.Instr. 36, 809 (1965)
(69) C.E. White, R.J. Argauer, Fluorescence Analysis, M. Dekker Inc., New York 1970, S. 49
(70) P. Pringsheim, Fluorescence and Phosphorescence, Interscience, New York 1949, S. 6
(71) F.R. Lipsett, Progr. Dielectrics 7, 217 (1964)
(72) J.N. Demas, G.A. Crosby, J.Phys.Chem. 75, 991 (1971)
(73) W.H. Melhuish, J.Phys.Chem. 65, 229 (1961); W.H. Melhuish, J.Opt.Soc.Am. 54, 183 (1964)
(74) A.N. Fletcher, J.Mol.Spectr. 23, 221 (1967); A.N. Fletcher, Photochem. Photobiol. 9, 439 (1969)
(75) J.W. Eastman, Photochem. Photobiol. 6, 55 (1967)
(76) G. Weber, F.W.J. Teale, Trans. Faraday Soc. 53, 646 (1957)
(77) C.A. Parker, W.T. Rees, Analyst. 85, 587 (1960)
(78) W.R. Dawson, M.W. Windsor, J.Phys.Chem. 72, 3251 (1968)
(79) Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951, S. 36 ff.
(80) J.C. Ghosh, S.B. Sengupta, Z.Phys.Chem. B41, 117 (1938)
(81) R. Zurmühl, Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965, S. 260 ff.
(82) C.A. Parker, Photoluminescence of Solutions, Elsevier, Amsterdam-London-New York 1968, S. 265
(83) E.J. Bowen, J. Sahu, J.Phys.Chem. 63, 4 (1959)
(84) H. Masuhara, N. Mataga, Chem.Phys.Lett. 6, 608 (1970)
(85) A.R. Stokes, Proc.Roy.Soc. 61, 382 (1948)
(86) L. Fox, E.T. Goodwin, Philos.Trans.Roy.Soc. A245, 501 (1953)
(87) A. Young, Proc.Roy.Soc. A224, 561 (1954)
(88) D.L. Phillips, I.Assoc. Comput.Mach. 9, 84 (1962)
(89) C.G. Sull, Phys.Rev. 70, 679 (1946)
(90) J.W. Cooley, P.A.W. Lewis, P.D. Welch, IEEE Trans.Audio Electroacoustics AU-15, 76 (1967)
(91) A.F. Jones, D.L. Misell, Brit.J.Appl.Phys. 18, 1479 (1967)
(92) L. Moore, Brit.J.Appl.Phys. (J.Phys.D) 1, 237 (1968)
(93) A.E.W. Knight, B.K. Selinger, Spectrochim.Acta 27A, 1223 (197

(94) H.E. Lessing, Dissertation, Berlin 1970

(95) W.P. Helman, Int.J.Radiat.Phys.Chem. 3, 283 (1971)

(96) G. Tomita, E. Rabinowitch, Biophys. J. 2, 483 (1962)

(97) R.G. Bennett, P.J. McCartin, J.Chem.Phys. 44, 1969 (1966)

(98) T. Shida, W.H. Hamill, J.Chem.Phys. 44, 2369 (1966)

(99) K. Kimura, S. Arimitsu, N. Yamamoto, H. Tsubomura 41, 1274 (1968)

(100) D. Bebelaar, private Mitteilung

(101) H. Schomburg, M. Schulz, H. Staerk, A. Weller, unveröffentlichte Ergebnisse

(102) E.J. Land, J.T. Richards, J.K. Thomas, J.Phys.Chem. 76, 3805 (1972)

(103) M. Schulz, H. Staerk, unveröffentlichte Ergebnisse

(104) D. Lavalette, J.Chim.Phys. 66, 1845 (1969)

(105) E.R. Pantke, Dissertation, Zürich 1972

(106) E.W. Schlag, S. Schneider, S.F. Fischer, Ann.Rev.Phys.Chem. 22, 465 (1971)

(107) T.J. Chuang, K.B. Eisenthal, J.Chem.Phys. 59, 2140 (1973)

(108) H. Beens, Dissertation, Amsterdam 1970

(109) D. Rehm, H. Knibbe, A. Weller, unveröffentlichte Ergebnisse

(110) W.R. Ware, H.P. Richter, J.Chem.Phys. 48, 1595 (1968)

(111) N. Orbach, R. Potashnik, M. Ottolenghi, J.Phys.Chem. 76, 1133 (1972)

(112) D. Rehm, A. Weller, Ber. Bunsenges. phys.Chem. 73, 834 (1969)

(113) M. Szwarc, Carbonions, Living Polymers and Electron Transfer Processes, Interscience, New York 1968, S. 160 ff.

Lebenslauf

Am 21. Oktober 1938 wurde ich, Manfred Schulz, als Sohn des Postbeamten Erich Schulz und seiner Ehefrau Gerda, geb. Chmielewski, in Dramburg (Pommern) geboren.

Von 1944 bis 1951 besuchte ich die Grundschulen in Dramburg und in Kronshagen (Schleswig-Holstein). Danach wurde ich auf das Humboldt-Gymnasium in Kiel umgeschult, wo ich im Februar 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1959 begann ich an der Christian-Albrechts-Universität in Kiel das Studium der Physik. Dort legte ich im Mai 1962 die Diplomvorprüfung und im Mai 1967 - nach Anfertigen einer experimentellen Diplomarbeit mit dem Thema "Erzeugung und Beobachtung sphärischer Stoßwellen in einer Metallkugel" am Institut für Experimentalphysik (Direktor: Prof. Dr. W. Lochte-Holtgreven) - die Diplomhauptprüfung ab.

Danach wechselte ich an das Max-Planck-Institut für Spektroskopie in Göttingen über, um unter der Leitung von Prof. Dr. A. Weller in der Zeit von September 1967 bis Dezember 1973 die vorliegende Arbeit anzufertigen.

Seit August 1966 bin ich mit Danielle Mangaretto aus Fontaine (Isère/Frankreich) verheiratet.

Während meines Studiums belegte ich Vorlesungen, Übungen und Praktika bei folgenden Professoren und Dozenten:
Arp, Bachmann, Bagge, Bingel, Böhm, Bötticher, Brinkmeier, Brosowski, Grewe, Harten, Hauer, Hauffe, Homann, Horneffer, Jung, Juza, Kleinfeller, Knoop, Kroebel, Lochte-Holtgreven, Pauly, Pawelke, Pottel, E. Richter, J. Richter, Ronneberger, Sackmann, Schlender, Schroeder, Schubert, Spieß, Toennies, Traving, Unsöld, Wagener, Weise, Weller.